Versuche und Synthesen mit Formylphenylessigester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Ernst A. Bilhuber
aus New York.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr
1915.

Angenommen von der Fakultät den 7. August 1915.
Referent: W. Wislicenus.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553625_0083

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Wislicenus im chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Dankbarkeit Ausdruck zu geben, die ich für meinen hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

empfinde für das mir während meiner Studienzeit in reichem Maße bewiesene Wohlwollen und für die vielseitige Anregung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Einleitung.

Der Formylphenylessigsäureäthyl- bzw. Methylester ist von W. Wislicenus und seinen Mitarbeitern bisher vornehmlich in Rücksicht auf die Isomerieverhältnisse untersucht worden und hat nur gelegentlich aus Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen gedient. Da er aber leicht zu beschaffen ist, so empfiehlt es sich, die Untersuchung auch in dieser Richtung weiterzuführen.

Die vorliegende Arbeit enthält eine Reihe von Untersuchungen, bei denen nicht nur neue Derivate gewonnen worden sind, sondern die auch für das Problem der Isomerie der Ester Interesse besitzen.

Bei den meisten Versuchen wurde der Methylester der Formylphenylessigsäure benutzt, weil er in beiden existierenden Formen kristallisiert und die Hoffnung bestand, auch die Derivate leichter reinigen zu können. Aus diesem Grunde wurden auch Synthesen mit dem Methylester durchgeführt, die beim Aethylester schon von anderer Seite versucht worden waren. So sind in dieser Arbeit neben Abschnitten, die Neues bringen, auch solche vorhanden, die als notwendige Ergänzung von früheren Arbeiten anzusehen sind.

Folgende Gegenstände sind behandelt worden:

Verhalten des Formylphenylessigsäuremethylesters beim Erhitzen

Versuche über die Bildung der Kupferverbindung

Ueber die Addition von Alkohol an die Formylphenylessigester (Bildung von Alkoholaten)

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid (Synthese des β-β-Dichlor-α-Phenylpropionsäuremethylesters)

Acetale des Formylphenylessigsäureäthyl- und Methylesters

Versuche über die Addition von Brom und unterchloriger Säure an den Ester und über die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung

Reduktion und Oxydation des Formylphenylessigesters

Die Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin, Anilin, Piperidin und Harnstoff

Die Einwirkung von Pararosanilinschwefliger Säure und von Pararosanilin

Versuche zur Kondensation mit Resorcin

Kondensation von Formylphenylessigester mit Substanzen, welche Wasserstoffatome in reaktionsfähiger Stellung enthalten, insbesondere mit Methylketol und mit Phenylmethylpyrazolon

Vergebliche Versuche, Aldehyde mit dem Ester zu kondensieren.

Allgemeiner Teil.

Verhalten des Formylphenylessigsäuremethylesters beim Erhitzen.

Beim Aethylester der Formylphenylessigsäure hat schon Koltscharsch[1]) eine Veränderung beobachtet, die der Ester durch lang andauerndes Erhitzen auf Temperaturen um 200° erleidet. Er verwandelt sich hierbei in ein zähflüssiges braunes Oel oder Harz, das keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt und sich nicht mehr in Natronlauge löst, bei der Destillation aber zum Teil in gewöhnlichen Formylphenylessigester zerfällt. Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde um fast 50 % höher gefunden als der einfache Wert beträgt und Koltscharsch schloß daraus, daß beim Erhitzen eine Polymerisation erfolge.

Etwas Aehnliches geschieht nach meinen Beobachtungen mit dem Methylester. Während er ein stundenlanges Erhitzen auf 150° noch ohne starke Veränderung verträgt, verwandelt es sich bei 180° allmählich in eine gelbe bis gelbbraune zähflüssige Substanz, aus der sich mit verdünnter Natronlauge noch etwas freier Ester entfernen läßt, und die dann keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Die Hoffnung, daß diese Substanz, da sie ein Methylester ist, sich im Gegensatz zu den vom Koltscharsch untersuchten Aethylester, zur Kristallisation werde bringen lassen, erfüllte sich nicht. Sie mußte deshalb im rohen Zustand untersucht werden und zeigte dabei ein um etwa 45 % erhöhtes Molekulargewicht. Es ist bemerkenswert, daß das Molekulargewicht gerade auf das doppelte des einfachen Esters stieg, als bei noch höherer Temperatur noch eine kleine Menge eines flüchtigen Bestandteils abdestilliert war.

Auch diese Versuche sprechen für eine Polymerisation und zwar für ein Zusammentreten zweier einfacher Molekule des Formylphenylessigsäuremethylesters.

1) Diss. Würzburg 1901.

Dieses Polymerisationsprodukt bildet sich auch bei jeder Destillation des Esters und bleibt als brauner zähflüssiger Rückstand zurück, wenn der Ester übergegangen ist. Es ist deshalb zu empfehlen, nicht zu große Mengen des Esters auf einmal zu destillieren, da Dauer und Höhe des Erhitzens diesen Rückstand vergrößern.

Verhalten der beiden Formen des Formylphenylessigsäuremethylesters gegen Kupferacetat.

W. Wislicenus hat bei den isomeren Formen des Formylphenylessigsäure äthylesters die Beobachtung gemacht [1]), daß frische alkoholische Lösungen sich gegen Kupferacetatlösung in der Kälte verschieden verhalten. Die Lösung des α-Esters gibt sofort oder wenigstens sehr rasch eine Fällung des grünen Kupfersalzes. Behandelt man eine frisch bereitete Lösung der α-Form in gleicher Weise bei 0°, so verzögert sich das Ausfallen der Kupferverbindung und wird erst nach mehreren Stunden vollständig.

Aehnlich verhält sich der Methylester. Bei gewöhnlicher Temperatur ist zwar der Unterschied in der Bildung einer Kupferverbindung nicht groß. Immerhin konnte festgestellt werden, daß frisch bereitete 20%ige methylalkoholische Lösungen der α-Verbindung mit Kupferacetat nach 10 Minuten eine Ausbeute von etwa 97 % der theoretisch möglichen Menge an Kupferverbindung geben, während der β-Ester es unter gleichen Bedingungen nur auf 82 % bringt.

Bei 0° ist der Unterschied auffallender. Die α-Form des Methylesters gibt auf Zusatz der Kupferacetatlösung sofort fast die ganze Menge der Kupferverbindung. Die β-Form zeigt unter den gleichen Umständen zuerst eine schleimige Ausscheidung, die nicht die Kupferverbindung ist. Erst nach einer Stunde war die Hälfte der theoretischen Menge an Kupfersalz ausgefallen. Man kann nach diesen Beobachtungen nur der α-Form unmittelbar die Fähigkeit der Salzbildung mit Kupferacetat zuschreiben. Die β-Form zeigt diese Fähigkeit an sich nicht, sondern erst nach der Zeit erfordernden Umlagerung in die α-Form.

Versuche über die Bildung der Kupferverbindung durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Kupfersulfat.

Beim Einrühren einer wässerigen Lösung der Natriumverbindung des Formylphenylessigsäureäthylesters in eine kalte wässerige

1) Ann. 291, 152, 163, 210 ff. (1896).

Kupfersulfatlösung war ein blaugrüner Niederschlag erhalten worden, der sich beim Stehen an der Luft in die rein grüne, gewöhnliche α-Kupferverbindung verwandelte. Er war anfänglich von W. Wislicenus [1]) für die „β-Kupferverbindung“ gehalten worden. Bei einer erneuten Untersuchung [2]) erwies er sich aber als ein durch Aether trennbares Gemisch von basischem Kupfersulfat und der festen β-Form des freien Formylphenylessigesters. In Berührung mit Feuchtigkeit geht der Niederschlag in wasserlösliches Kupfersulfat und in die grüne α-Kupferverbindung über, in dem sich die β-Form in die salzbildende α-Form umlagert. Der Vorgang war von W. Wislicenus durch folgende Gleichung dargestellt worden:

$$2\,\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CHOH}}{\overset{\|}{\text{C}}}}\,.\,\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CuSO}_4\,.\,\text{Cu(OH)}_2 = \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{H.C.O — Cu — O.C.H}}{\overset{\|}{\text{C}}}}\,.\,\text{C}_6\text{H}_5 \quad \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\overset{}{\overset{\|}{\text{C}}}}\,.\,\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CuSO}_4 + 2\,\text{H}_2\text{O}$$

α-Formylphenylessigester.

Wenn eine solche Reaktion mit basischem Kupfersulfat möglich ist, dann sollte auch Kupferhydroxyd allein befähigt sein, mit α-Ester die Kupferverbindung leicht zu geben.

In der Tat entsteht dieselbe, wenn man das innig zerriebene Gemisch von öligem α-Ester und feuchtem Kupferhydroxyd längere Zeit stehen läßt oder vorsichtig erwärmt. Doch hat die Ausbeute bei diesen Versuchen enttäuscht. Sie ist recht gering. Bei der Anwendung von trockenem Kupferhydroxyd wurde sie etwas, aber nicht viel, besser.

Es besteht mithin ein deutlicher Unterschied zwischen der Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der die grüne α-Kupferverbindung bei der früher beobachteten Reaktion und bei der Einwirkung freien Kupferhydroxyds sich bildet.

Eine Erklärung hierfür zu geben ist nicht leicht. Am nächsten würde folgende Anschauung liegen:

Der bläulich grüne Niederschlag ist eine komplizierte Verbindung von Kupferverbindung der β-Form mit Kupfersulfat, etwa:

$$[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3]\text{CuO}\,.\,\text{SO}_2\,.\,\text{CuO}[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3]$$

oder noch basischer als dieser Formel entspricht. Der Rest $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3$ würde der β-Form des Formylphenylessigesters angehören. Diese Verbindung müßte freilich so unbeständig sein, daß sie

1) Ann. 291, 212 (1896).
2) Ann. 389, 275 (1912)).

schon durch Aether oder Feuchtigkeit zerlegt würde. In Berührung mit Wasser würde der β-Ester sich in die α-Form umlagern, vielleicht ohne daß der Zusammenhang mit dem Kupfer vollständig verloren ginge, so daß die α-Kupferverbindung glatt entsteht.

Wie weit dieser Erklärungsversuch das Richtige trifft, muß dahingestellt bleiben.

Mit dem Methylester der Formylphenylessigsäure wurden die Versuche, die W. Wislicenus früher mit dem Aethylester angestellt hatte, wiederholt. Die Ergebnisse waren ähnlich, doch nicht so deutlich ausgeprägt wie beim letzteren.

Wenn man wässerige Kupfersulfatlösung in die wässerige Lösung von Natriumformylphenylessigsäureäthylester einturbiniert, so daß also die Natriumverbindung stets im Ueberschuß ist, so erhält man wie beim Aethylester unmittelbar die gewöhnliche α-Kupferverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters als Niederschlag in ausgezeichneter Ausbeute.

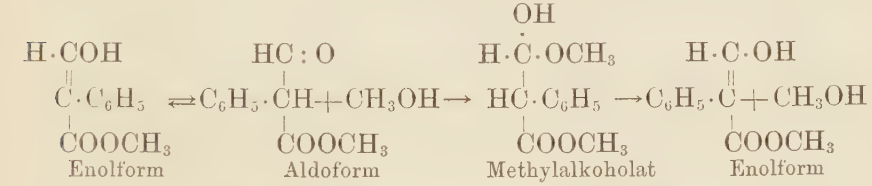
Bei dem umgekehrten Verfahren (Einturbinieren der Lösung der Natriumverbindung in starke Kupfersulfatlösung, die während des Versuches also stets im Ueberschuß vorhanden ist), waren die Resultate nicht ganz analog den Beobachtungen, die beim Aethylester gemacht wurden. Es bildete sich immer von vorne herein eine große Menge der grünen α-Kupferverbindung. Doch konnte bei Anwendung recht starker Kupfersulfatlösung immerhin die Bildung von etwas freiem Ester neben basischem Kupfersulfat beobachtet werden. Es scheint also die Umlagerung bzw. Umwandlung in die α-Kupferverbindung beim Methylester viel rascher von statten zu gehen als beim Aethylester. Um diese Annahme auf ihre Berechtigung zu prüfen, wurde die Fällung bei Anwesenheit von Aether vorgenommen. Jetzt konnten in der Tat 90 % der Theorie an freiem Ester neben stark basischem Kupfersulfat in Form eines blaugrünen Niederschlages erhalten werden. Der freie Ester wurde sofort vom Aether gelöst und damit der Wirkung des Kupferniederschlages entzogen. Aus der Aetherlösung wurde er beim Abdunsten natürlich nur in der α-Form wiedergewonnen, die ja in Lösung aus der β-Form entsteht.

Die Versuche zeigen also im großen und ganzen ein analoges Verhalten beim Aethyl- und Methylester, nur sind die Verhältnisse beim letzteren nicht so durchsichtig, wie beim ersteren.

Alkoholate der Formylphenylessigsäureester.

W. Wislicenus[1]) hat nachgewiesen, daß sich Methylalkohol an den Formylphenylessigsäuremethylester anlagert und zwar geht die Anlagerung bei der β-Form sehr viel rascher als bei der α-Form vor sich. Offenbar ist nur die β-Form an sich befähigt, Methylalkohol zu addieren und die α-Form muß sich erst umlagern, ehe sie der gleichen Reaktion unterliegt. Das Methylalkoholat kristallisiert aus den abgekühlten Methylalkohollösungen als undeutlich kristallinische Masse, die sich beim Umkristallisieren aus Benzol in farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89—92° verwandelt.

Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung nicht unmittelbar; eine (blauviolette) Färbung stellt sich erst nach etwa $^1/_2$ Stunde und ganz allmählich ein, indem augenscheinlich durch das Eisenchlorid der Alkohol wieder abgespalten wird. Auch beim Stehen in der Luft oder schneller im Exsikkator zerfällt das Additionsprodukt in Methylalkohol und die α-Form. Da die Bildung eines Methylalkoholates eine typische Aldehydreaktion ist (z. B. des Chlorals), so hat W. Wislicenus als nahe liegende Deutung der Vorgänge folgende Formeln aufgestellt:



Die Reindarstellung des Methylalkoholates gelang am besten, wenn der β-Ester in der 3—5fachen Menge reinen Methylalkohols gelöst wurde und nach einigen Stunden in einer Kältemischung abgekühlt wurde.

Ich habe die Darstellung des Methylalkoholadditionsproduktes noch auf einem anderen Wege versucht, indem α-Ester mit überschüssigem Methylalkohol in Petroläther gelöst und stehen gelassen wurde. Es zeigte sich nach einem Tag bei starker Abkühlung ein Niederschlag, der aber wegen der Eisenchloridreaktion noch als α-Form anzusehen war.

Erst nach längerem Stehen ließ sich auf diesem Wege das Additionsprodukt erhalten.

---

1) Privatmitteilung.

In derselben Weise wurde der Formylphenylessigsäureäthylester mit Aethylalkohol behandelt. Beim starken Abkühlen nach längerem Stehen fand eine Trennung in zwei Schichten statt — eine alkoholische und eine Petrolätherschicht. Beide zeigten noch die Eisenchloridreaktion.

Es ist nach der Analogie mit dem Methylester zu vermuten, daß auch hier eine Addition von Aethylalkohol vor sich geht. Vollständig kann aber diese Addition nicht gewesen sein und der Niederschlag aus Petrolätherlösung ist eine alkoholische Lösung, welche auch noch eine kleine Menge Enolform enthält.

Diese Versuche decken sich nicht ganz mit den Ergebnissen, welche Michael[1]) erhalten hat. Auch er vermutet eine Anlagerung von Alkohol, es ist aber in seinen experimentellen Angaben nirgends eine hierfür beweiskräftige Beobachtung zu finden.

S. 275 (a. a. O.) sagt er: „Beim längeren Stehen“ (der alkoholischen Lösung des flüssigen Esters) „geht er nach und nach in eine in Petroläther unlösliche Verbindung über, die keine Eisenchloridreaktion zeigt.“ Sie „stellt eine Additionsverbindung des Esters mit dem angewandten Alkohole dar“.

S. 279: „Die isomeren Formylphenylessigester liefern mit Methyl- und Aethylalkohol ölige, unbeständige, in Petroläther unlösliche Additionsprodukte, welchen in allen Fällen der α-Ester zugrunde liegt.“

S. 284: Beim „Verdunsten erleidet das Additionsprodukt teilweise Dissoziation“.

Es fehlen nähere experimentelle Angaben und man ist auf die Vermutung angewiesen, daß Michael ältere alkoholische Lösungen entweder direkt oder nach dem Abdunsten[2]) des Lösungsmittels mit Petroläther versetzt hat. Dabei schied sich mit Ester auch noch vorhandener Alkohol ab. Michael hat vermutlich solche Lösungen erhalten und das Additionsprodukt für ölig gehalten, denn er gibt nirgends an, daß er feste Produkte erhalten habe. Es ist mir übrigens nicht gelungen, aus alkoholischen Lösungen eisenchloridreaktionsfreie Substanzen darzustellen.

1) Ann. 391, 275, 279, 284.

2) Eine vollständige Verdunstung des Lösungsmittels dauert lange und ist, wie Michael selbst sagt, von einer teilweisen Dissoziation begleitet, die nach meinen Erfahrungen bei dem gewöhnlichen Verfahren schon ziemlich vollständig ist, wenn das Lösungsmittel vollständig entfernt ist.

Michaels Angaben enthalten also keinen Beweis für die Existenz von Additionsprodukten, obwohl er mit der Vermutung, daß sich solche bilden, recht hat. Daß die β-Form rascher mit Alkohol reagiert, als die α-Form, hat er nicht beobachtet und konnte er nicht beobachten, da er niemals diese Additionsprodukte rein in Händen gehabt hat. In dem Fall Formylphenylessigsäureäthylester und Aethylalkohol dürfte die Isolierung des Additionsproduktes überhaupt schwer — wenn nicht unmöglich sein.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Bishop, Claisen und Sinclair[1]) haben den Formyl- oder Oxymethylenkampfer mit Phosphortrichlorid behandelt. Nachdem sie die unter Erwärmen eintretende Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende gebracht hatten, wurde das sirupartige Produkt mit Wasser, Aether und Sodalösung geschüttelt, bis die wässerige Schicht deutlich alkalisch reagierte. Die Aetherlösung hinterließ ein unter 16 mm Druck bei 119° siedendes Oel, das sich als „Chlormethylenkampfer“ erwies.

$$(C_8H_{14})\begin{cases} C:CH(OH) \\ | \\ C:O \end{cases} \longrightarrow (C_8H_{14})\begin{cases} C:CHCl \\ | \\ C:O \end{cases}$$

Mit Ammoniak bzw. Anilin entstehen daraus das Amid und Anilid des Oxymethylenkampfers, die sich auch direkt aus dem letzteren unter Wasseraustritt bilden. Die genannten Forscher schließen daraus, daß sich das Chlor an der Stelle der früheren Hydroxylgruppe befinde und führen die ganze Folge von Reaktionen unter den Beweisen für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe an. Wenn man nun auch aus anderen Gründen diese Annahme für richtig halten, für den Formyl- oder Oxymethylenkampfer also die Enolstruktur annehmen muß, so kann man doch dabei die Bildung des Chlormethylenkampfers nicht als beweiskräftig hierfür ansehen.

Michael und Murphy[2]) haben schon darauf aufmerksam gemacht, daß Phosphortri- und -pentachlorid auch mit Ketoformen Dichloride erzeugen können, die leicht in Salzsäure und ungesättigte Monochlorderivate zerfallen. Der Chlormethylenkampfer von obiger Formel konnte also auch ebenso gut aus dem wahren

1) Ann. 281, 316, 361 (1894).
2) Ann. 363, 94—95, Anm. (1908).

Formylkampfer $(C_8H_{14})\begin{cases}CH\cdot CHO\\ |\\ C:O\end{cases}$ entstanden sein, wenn dieser existierte. Die Reaktion ist also nicht beweisend.

Eine kurze Bemerkung von Börner[1]) zeigt andererseits, daß auch Enolformen mit Phosphorpentachlorid zuerst Dichloride geben, als ob sie eine Carbonylgruppe hätten. Börner hat aus dem α-Formylphenylessigsäureäthylester (der Enolform) ein unter 12 mm Druck bei 116—117° destillierendes Oel erhalten, das sogar etwas mehr Chlor enthielt, als dem Dichlorid entspricht. So schien also die Oxymethylengruppe des α-Esters in die Dichlormethylgruppe übergegangen zu sein.

$$\begin{array}{l}CHOH\\ |\\ C\cdot C_6H_5\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l}HCCl_2\\ |\\ CH\cdot C_6H_5\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + POCl_3$$

Oxymethylenphenylessigester — β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäureester

Leider ließ sich diese ölige Substanz durch Fraktionieren nicht völlig reinigen, was auch Koltscharsch[2]) bestätigt hat. Dieser hat dann gefunden, daß das ölige Dichlorid durch kurze Behandlung mit Wasserdampf in β-Chlor-α-phenylacrylsäure übergeführt werden kann:

$$\begin{array}{l}HCCl_2\\ |\\ HC\cdot C_6H_5\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}HC\cdot Cl\\ ||\\ C\cdot C_6H_5\\ |\\ COOH\end{array} + HCl + C_2H_5OH$$

Bei dem Methylester läßt sich die Reaktion nach meinen Beobachtungen besser verfolgen. Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den geschmolzenen α-Formylphenylessigsäureester wurde in guter Ausbeute der β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester in analysenreinem Zustand erhalten, der unter 23 mm Druck zwischen 137° und 141° siedete. Der Ester zeigt eine gewisse Unbeständigkeit durch eine bald auftretende weißliche Trübung an. Beim Kochen mit Wasser spaltet er unter gleichzeitiger Verseifung Chlorwasserstoff ab und geht in dieselbe Chloratropasäure $(CHCl:C_6H_5)\cdot COOH$ über, welche Koltscharsch aus dem Aethylester erhalten hat.

Mit dem Formylphenylessigsäureäthylester gelang die Chlorierung mittels Phosphorpentachlorid ebenso wie mit dem Methyl-

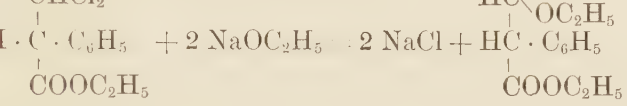
1) Diss. Würzburg 1899, S. 76.

2) Diss. Würzburg 1901. S. 9, 26.

ester, doch wurde eine geringere Ausbeute erhalten. Der reine dichlorierte Ester destillierte unter 16 mm Druck zwischen 121° und 125° was mit der Beobachtung von Börner, der ein bei 12 mm Druck bei 116—117° siedendes Oel erhielt, übereinstimmt.

Einwirkung von Natriumäthylat auf den β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäureester.

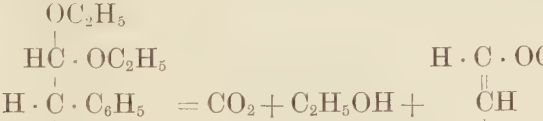
Der oben erwähnte β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäureäthylester ist ein echtes „Aldehydchlorid" und reagiert dementsprechend mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung unter „Acetalbildung".



Dieser Diäthyläther des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäureesters ist eine unter 20 mm Druck bei 166—168° destillierende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die Reaktion ergab etwas mehr als ein Viertel der theoretischen Ausbeute.

Leichter gelangt man zu derselben Substanz, wenn man den Formylphenylessigsäureäthylester nach der Methode von Claisen[1]) mit Orthoameisensäureäthylester behandelt.

In Uebereinstimmung mit dem bekannten Verhalten der Acetale wurde die Substanz durch Erwärmen mit Salzsäure unter Rückbildung des Formylphenylessigesters gespalten. Durch alkoholisches Kali dagegen wird die Acetalgruppe nicht berührt, dagegen der Ester zur Säure verseift. Diese, aus Benzol in farblosen Kristalltäfelchen vom Schmelzpunkt 139° kristallisierend, zerfällt beim höheren Erhitzen in Kohlendioxyd, Alkohol und den Aethyläther des β-Phenylvinylakohols.

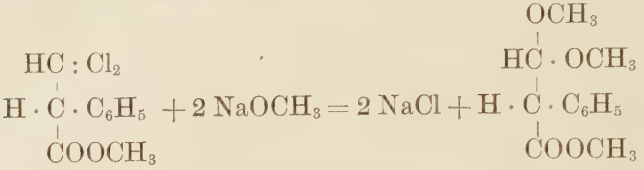


Einwirkung von Natriummethylat auf den β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester.

Die Reaktion verläuft ebenso, wie bei dem Aethylester. Das oben beschriebene Dichlorid aus dem Formylphenylessigsäure-

1) B. 40, 3903 (1907).

methylester wird durch Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat in den Dimethyläther des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäuremethylesters verwandelt, welcher eine unter 23 mm bei 134—136 ° destillierende Flüssigkeit ist, die beim Abkühlen erstarrt und den Schmelzpunkt 46,5 ° hat.



Einwirkung von Brom auf alkoholische Lösungen des Formylphenylessigsäuremethylesters.

Kurt H. Meyer[1]) hat nachgewiesen, daß Enole quantitativ Brom addieren, wenn man alkoholische Lösungen zu der Reaktion benutzt und hat ferner gefunden, daß die beiden Formen des Formylphenylessigsäure äthylesters sich fast gleich gegen Brom verhalten. Wie es nach diesen Versuchen zu erwarten war, haben die beiden Methylester das gleiche Verhalten gezeigt. Der α-Ester verbrauchte 97,7 % der berechneten Menge an Brom, der β-Ester 96,1 %, Zahlen, die wohl nicht weit von den Fehlergrenzen der Methode sich entfernen.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf den Formylphenylessigsäureäthylester.

Der Formylphenylessigsäureäthylester reagiert mit unterchloriger Säure in gewöhnlicher Weise. Das Produkt der Reaktion — durch andauerndes Schütteln des Esters mit einer 3 %igen Lösung von unterchloriger Säure gewonnen — ist ein Oel, das nach seiner Zusammensetzung einer Verdrängung der Formylgruppe durch das Molekul der unterchlorigen Säure seine Entstehung verdankt. Leider entsteht das Oel $C_{10}H_{11}O_3Cl$ nur in recht geringer Ausbeute, so daß seine Untersuchung sehr erschwert ist und es kann zurzeit über den Verlauf des Vorgangs nichts gesagt werden.

Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters.

Börner[2]) hatte Jod auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigsäure äthylesters einwirken lassen, hatte aber keine

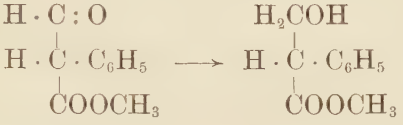
1) Ann. 380, 212.

2) Diss. Würzburg 1899 S. 75.

guten Resultate erhalten. Einigemale gelang es ihm, ein jodarmes im Vakuum destillierbares Oel zu erhalten, dessen Analyse jedoch keine deutungsfähigen Zahlen ergab. In der Erwartung, mit dem Methylester kristallisierende und leichter zu reinigende Produkte zu bekommen, ließ ich Jod in verschiedener Weise auf Natriumformylphenylessigsäuremethylester einwirken. Die jodhaltigen, sich ständig unter Jodabgabe zersetzenden, die Augen heftig reizenden Oele, die ich erhielt, ließen sich nicht reinigen. Die Versuche wurden infolgedessen abgebrochen.

Reduktion des Formylphenylessigsäuremethylesters zum Methylester der Tropasäure.

Die Reduktion des Formylphenylessigsäuremethylesters zu Tropasäuremethylester



gelingt am besten mit „aktiviertem“ Aluminium [1]), während Zink und Chlorwasserstoff in Aether oder Natriumamalgan unter Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure nur unvollkommen einwirken. Auch bei der Anwendung von Aluminium als Reduktionsmittel erleidet man einen Verlust an Ausbeute, weil ein Teil des Esters in eine unlösliche Aluminiumverbindung übergeht.

Der Tropasäuremethylester ist eine kristallisierende Substanz mit dem Schmelzpunkt 36,5—37,5 ° und hat sich zu der inaktiven Tropasäure (Smp. 117—118 °) verseifen lassen.

Oxydation der Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters mit Wasserstoffsuperoxyd.

v. Pechmann [2]) hat durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Formylphenylessigsäureäthylester mit Kaliumpermanganat quantitativ Benzoylameisensäure erhalten. Er bemerkt hierzu, daß Phenylmalonsäure zu erwarten gewesen wäre, wenn der Formylphenylessigester ein Aldehyd wäre und hält nun seinen Befund für einen Beweis für die Enolform, in welcher einfach Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung stattfindet [3]).

1) Vgl. B. 25, 2448 und H. Wislicenus, B. 28, 1325 (1895).

2) B. 25, 1043, 1054 (1892).

3) Vgl. hierzu Michael, J. pr. Ch. 46, 207 und v. Pechmann, Ann. 273, 170 Anm.

Da aber v. Pechmann den Ester in alkalischer Lösung oxydiert, so ist dieser Schluß nur für die Natriumverbindung gültig.

Die Spaltung des Formylphenylessigsäuremolekuls erfolgt auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel, sobald alkalische Lösungen angewendet werden. So habe ich durch Wasserstoffsuperoxyd den Formylphenylessigsäuremethylester bis zu Benzoesäure abbauen können. Es ist wohl anzunehmen, daß hierbei die Benzoylameisensäure als Zwischenprodukt auftritt. Daß diese durch Wasserstoffsuperoxyd leicht in Benzoesäure übergeführt werden kann, hat Holleman[1]) bereits nachgewiesen.

Einwirkung von Ammoniak auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Koltscharsch[2]) hatte durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Formylphenylessigsäure äthylesters eine dunkelgelbe ölige stickstoffhaltige Substanz erhalten, die sich durch Destillation nicht reinigen ließ, aus der sich aber durch Kupferacetat wieder die Kupferverbindung des Formylphenylessigesters gewinnen ließ. Aus diesem Befund schloß er, daß das Oel im wesentlichen aus dem α-Phenyl-β-amidoacrylsäureester

$$CH(NH_2) : C(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$$

bestehe.

In der Erwartung, bei Anwendung des Methylesters ein kristallisierendes Derivat zu erhalten, wurde in die ätherische Lösung des Formylphenylessigsäureesters Ammoniakgas eingeleitet. Dabei wurde ein farbloser Niederschlag erhalten, der aber nur teilweise als Kristallpulver erschien, zum großen Teil aber zähharzig war. Zunächst wurde festgestellt, daß α- und β-Form sich in dieser Reaktion ganz gleich verhalten, daß also beide Formen die „Ammoniakreaktion“ geben, die Hantzsch als charakteristisch für die Enolstruktur angesehen hat, die aber sich doch nicht als zuverläßig für die Konstitutionsbestimmung Keto-Enol-Desmotroper erwiesen hat.

Das Einwirkungsprodukt von Ammoniak zeigt ein eigenartiges Verhalten. Es zerfließt beim Aufbewahren zu einer honigdicken Flüssigkeit, die bei längerem Stehen eine weiße kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 159—161° absetzt. Diese hat eine

1) Rec. trav. chim. 23, 169 (1904).
2) Diss. Würzburg 1901. S. 25.

Zusammensetzung, die nicht direkt von der des Esters abgeleitet werden kann: $C_{11}H_{11}O_3N$. Vielleicht gibt hier das Verhalten des neben den Kristallen in überwiegender Menge vorhandenen zähen Oels bei der Destillation im Vakuum Aufschluß. Es destilliert als Vorlauf eine kleine Menge Phenylessigester ab. Der Rückstand geht als Oel über, aus dem aber wieder eine kleine Menge der Kristalle langsam auskristallisiert. Diese Reaktionen ließen sich in folgender Weise erklären: zuerst bildet sich beim Einleiten von Ammoniak Imidomethylenphenylessigester.

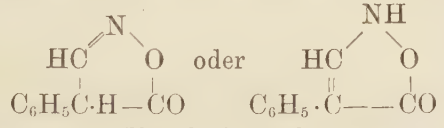
$$2\,\begin{matrix}\mathrm{CHOH}\\ \|\\ \mathrm{C}\\ |\\ \mathrm{COOCH_3}\end{matrix}\cdot C_6H_5 + NH_3 = 2\,H_2O + \begin{matrix}\mathrm{CH:C(C_6H_5)\cdot COOCH_3}\\ \diagup\\ \mathrm{NH}\\ \diagdown\\ \mathrm{CH:C(C_6H_5)\cdot COOCH_3}\end{matrix}$$

Die Verbindung wäre dem Imidomethylenkampfer von Bishop, Claisen und Sinclair[1]) analog. Sie könnte durch die Einwirkung von Feuchtigkeit in Phenylessigsäuremethylester und Formimidomethylenphenylessigsäuremethylester gespalten werden:

$$\begin{matrix}\mathrm{CH:C\cdot(C_6H_5)\cdot COOCH_3}\\ \diagup\\ \mathrm{NH}\\ \diagdown\\ \mathrm{CH:C(C_6H_5)\cdot COOCH_3}\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}\mathrm{CH:O}\\ \diagup\\ \mathrm{NH}\\ \diagdown\\ \mathrm{CH:C(C_6H_5)\cdot COOCH_3}\end{matrix} + C_6H_5CH_2COOCH_3$$

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Formylphenylessigsäuremethylester: β-Phenyl-α-Isoxazolon.

Wenn man Hydroxylamin auf den Formylphenylessigsäuremethylester einwirken läßt, so entsteht wohl zunächst ein Oxim, das sich durch eine blaue Eisenchloridreaktion auszeichnet. Es ist aber sehr unbeständig und spaltet schon beim Stehen im Exsiccator, rascher beim Erhitzen, Methylalkohol ab. Das Produkt ist



β-Phenyl-α-isoxazolon.

Die glänzenden Kristallblättchen, in der man die Verbindung aus Methylalkohol enthält, schmelzen bei 112° unter Zersetzung, färben sich leicht bräunlich und geben keine Eisenchloridreaktion.

Ueber die Oxime der β-Ketosäureester ist wenig bekannt, da sie sich äußerst leicht in die Isoxazolone verwandeln, wie dies die

1) Ann. 281, 356 (1894).

Arbeiten von Claisen und Zedel[1]), Hantzsch[2]) und Knoevenagel und Renner[3]) dartun. Eine charakteristische Eigentümlichkeit dürfte die Eisenchloridreaktion sein.

Einwirkung von Anilin auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Börner[4]) hat bereits festgestellt, daß Anilin mit der α-Form des Formylphenylessigsäure äthylesters unter Erwärmung und Trübung der Reaktionsmasse infolge von Wasserabscheidung reagiert. Das ölige, schwer zu reinigende Produkt ist wahrscheinlich β-Anilido-α-phenylacrylsäureester

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

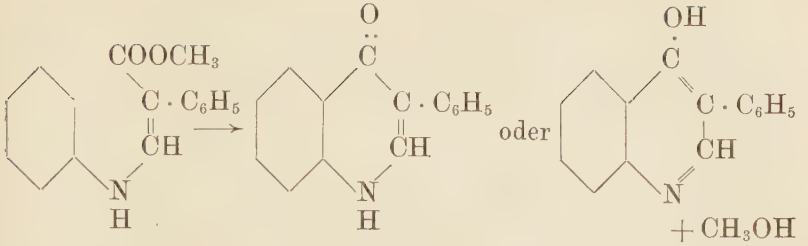
der beim Erhitzen unter Alkoholabspaltung β-Phenyl-γ-oxychinolin (feine, gelblich-weiße Nädelchen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 255—257 °) gibt. Da der als Zwischenprodukt auftretende ölige Ester nicht gereinigt und analysiert werden konnte, so ist die Konstitution des Chinolinderivats noch nicht ganz gesichert.

Durch die Verwendung des Formylphenylessigsäuremethylesters gelang es den β-Anilido-α-phenylacrylsäuremethylester in farblosen Kristallnädelchen (Smp. 113.5 °) zu erhalten und seine Zusammensetzung festzustellen:

$$\begin{array}{l} HCOH \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + H_2NC_6H_5 = \begin{array}{l} HC \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + H_2O$$

Beim Erhitzen auf über 260 ° trat Alkoholabspaltung ein und es entstand dasselbe Phenyloxychinolin, das Börner aus dem Aethylester erhalten hatte.

1) B. 24, 140 (1891).
2) B. 24, 495 (1891).
3) B. 28, 2994 (1895).
4) Diss. Würzburg, 1899. S. 37 und 43.



Das isomere β-Phenyl-α-oxychinolin ist von Bischler und Lang[1]) hergestellt worden und schmilzt bei 234—235°.

Einwirkung von Piperidin auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Piperidin mischt sich mit dem Formylphenylessigsäuremethylester unter Erwärmung und man bemerkt sehr bald die Abspaltung von Wasser. Besonders deutlich wird diese, wenn die Reaktion in Benzollösung verläuft. Nach einigem Stehen erhält man aus dem Gemisch Kristalle vom Schmelzpunkt 105—106°. Aus der Benzollösung kristallisiert derselbe Körper nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Dies ist der β-Piperido-α-phenylacrylsäuremethylester, der in seiner Konstitution dem Anilinderivat entspricht.

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot N(C_5H_{10}) \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

Beim Stehen der alkoholischen Lösung mit wässeriger Kupferacetatlösung wird die Kupferverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters ausgefällt, mit Eisenchlorid wird die äthylalkoholische Lösung allmählich rotbraun und dann violett, wenn auch nicht sehr intensiv. Brom wird von der alkoholischen Lösung sofort absorbiert. Es ist hierdurch dargetan, daß sekundäre Amine sich mit dem Formylphenylessigsäureester in derselben Weise kondensieren, wie die primären (Anilin). Das Anilinderivat gibt allerdings mit Kupferacetat die Kupferverbindung des Esters nicht zurück. Der Unterschied beruht offenbar darauf, daß Piperidin leichter abgespalten wird, als Anilin. Mit Phenylhydrazin entsteht unter Abspaltung von Piperidin das 1,4-Diphenyl-5-pyrazolon.

1) B. 28, 292 (1895).

Einwirkung von Harnstoff auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Wie Acetessigester[1]) reagiert auch der Formylphenylessigsäuremethylester mit Harnstoff unter Wasseraustritt. Wenn man die beiden Substanzen auf etwas über 100° erwärmt, so tritt lebhafte Reaktion ein und man erhält den α-Phenyl-β-uramido-acrylsäuremethylester

$$H \cdot C \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$$

$$C \cdot C_6H_5$$

$$COOCH_3$$

als schwerlösliche farblose Kristallmasse, deren Schmelzpunkt bei 229—231° liegt. Bei noch höherer Temperatur tritt abermals eine Reaktion ein. Das Produkt, das wahrscheinlich ein Phenyluracil ist, konnte aber auf diesem Wege nur in schlechter Ausbeute und in unreinem Zustand als hochschmelzende schwer lösliche Substanz erhalten werden.

Weniger glatt verläuft die Reaktion mit dem Formylphenylessigsäureäthylester, die kein reines Produkt ergab.

Mit Urethan konnte erst oberhalb 170° der Eintritt einer Veränderung beobachtet werden, wobei ein sehr zähflüssiges braunes Oel entstand.

Einwirkung von fuchsinschwefliger Säure und von Pararosanilin auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Bei der Einwirkung einer Lösung von fuchsinschwefliger Säure auf den Formylphenylessigsäureäthylester hat W. Wislicenus[2]) nach dem Eintreten einer blauen Färbung das Ausfallen eines blauen Niederschlags beobachtet. Das analoge Produkt wurde aus dem Formylphenylessigsäuremethylester erhalten, in dem eine verdünnte wässerige Lösung von pararosanilinschwefliger Säure mit einer methylalkoholischen Lösung von Formylphenylessigsäuremethylester vermischt wurde; nach dem Eintreten einer Violettfärbung fiel ein flockiger blauvioletter Niederschlag aus. Zur vollständigen Vereinigung der beiden Ingredienzen waren 3 Molekule des Esters auf 1 Molekul Pararosanilin notwendig. Da sich die Substanz in Alkohol mit intensiv blauvioletter Farbe löst, so muß

1) Behrend, Ann. 229, 5 (1885).
2) Ann. 389, 286 (1912).

sie ein „Farbsalz“ sein. Jedoch konnte durch die Analyse keine deutbare Zusammensetzung für diese Verbindung ermittelt werden und es ist wahrscheinlich, daß sie kein einheitlicher Körper ist

Kondensation von Pararosanilin mit Formylphenylessigsäuremethylester.

Nach den Erfahrungen, die bei der Einwirkung von fuchsinschwefliger Säure auf den Formylphenylessigsäuremethylester gemacht worden sind, wurden 1 Molekul Pararosanilin mit 3 Molekulen des Esters verschmolzen. Oberhalb 100° spaltete sich Wasser ab und dann wurde die Schmelze fest. Nach der Analyse liegt ein Kondensationsprodukt vor, welches nach der Gleichung

$$\underset{\text{Pararosanilin}}{C_{19}H_{19}ON_3} + 3\underset{\substack{\text{Formylphenyl-}\\\text{essigsäure-}\\\text{methylester}}}{C_{10}H_{10}O_3} = C_{49}H_{43}O_7N_3 + 3H_2O$$

entstanden ist. Seine Konstitution entspricht jedenfalls einer der beiden folgenden Formeln:

I.

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \\ HO \cdot C\text{-}C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \\ C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \\ HOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOCH_3 \end{array}$$

Formel I leitet sich von der Aldoform, II von der Enolform des Esters ab.

Eine Substanz dieser Art würde eine sogenannte Farbbase in der „Leukohydrat“form [1]) sein, welche in reinem Zustand farblos sein müßte. Die Substanz zeigt aber ein mattes Dunkelblau und ist zerrieben etwas heller blau, mithin ebensowenig farblos, als das angewandte Pararosanilin, das von der Kahlbaumschen Fabrik als dunkelrotes Kristallpulver bezogen worden war.

Dieses Pararosanilin war ebenfalls analysiert worden und zeigte die Formel der Base, die nach Hantzsch und Oßwald

1) Vgl. Hantzsch und Oßwald, Ber. 33, 280 (1900).

(a. a. O.) nur in der Form des farblosen Leukohydrats oder der Carbinolbase beständig ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ HO \cdot C - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$$

Ueber die Ursache der Farbe des freien Pararosanilins und seines Kondensationsproduktes kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Naheliegend wären zwei Möglichkeiten:

1. Das Präparat enthält etwas der farbigen Ammoniumbase, was wegen der intensiven Farbe der letzten nur wenig zu sein braucht:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 : NH_2 \cdot OH \end{array}$$

2. Es ist durch eine Spur Säure zu einem kleinen Teil Salzbildung eingetreten, etwa

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 : NH_2 \cdot Cl \end{array}$$

In der Tat waren im Rosanilin Spuren von Chlor nachgewiesen. Aber obwohl sich beim Behandeln mit Alkohol der farbige Teil tiefrot löst, so wird das Ungelöste doch nicht ganz farblos, sondern nimmt nach oft wiederholtem Auswaschen immer wieder — ebenso wie der ablaufende Waschalkohol — rote Farbe an. Das würde eher mit der ersten Möglichkeit — Gleichgewicht zwischen Carbinol- und Ammoniumbase — zusammen stimmen. Denn ein lösliches farbiges Salz müßte sich von der unlöslichen farblosen Base glatt trennen lassen.

Zu demselben Ergebnis kommt man bei der Betrachtung des farbigen Kondensationsproduktes, bei dem auch analytisch keine Säurespuren mehr nachgewiesen werden konnten.

Die mikroskopische Betrachtung der frisch mit Alkohol gewaschenen Substanzen — des angewandten Pararosanilins und seines Kondensationsproduktes — zeigt auch den Hauptteil in Form farbloser Kriställchen die stellenweise und bald etwas mehr, bald weniger gefärbt sind, sich nach einiger Zeit aber wieder fast durchweg färben.

Diese Färbung der Kriställchen ist aber lange nicht so intensiv, wie sie einem homogenen Farbstoff der Triphenylmethanreihe entsprechen würde, es kann also immer nur ein kleiner Teil des Ganzen farbig sein.

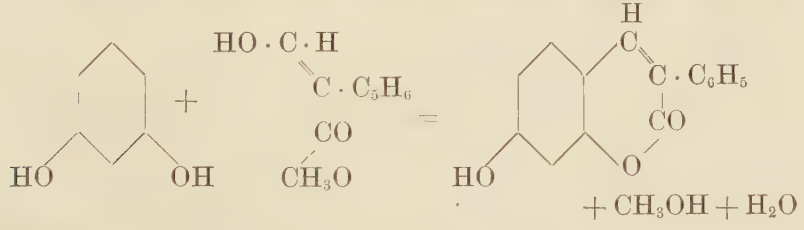
Konnte man beim Pararosanilin das Farbigwerden noch auf die Anziehung etwa von Kohlensäure zurückführen, so scheint das bei dem Kondensationsprodukt unzulässig zu sein. Denn es ist so schwach basisch, daß die salzsaure alkoholische Lösung durch Wasser hydrolysiert wird. Es fällt dabei ein flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht farblos, höchstens schwach gelb ist, im auffallenden Licht aber hellblau erscheint.

Beim Behandeln mit Alkohol löst sich nur sehr wenig Substanz auf, aber stets bei noch so oft wiederholtem Auswaschen mit derselben rotvioletten Farbe. Die alkoholische Lösung enthält das Leukohydrat (die Carbinolbase), denn mit einer Spur Salzsäure bildet sich sofort eine tiefblaue Lösung des Farbsalzes.

Kondensation von Resorcin mit dem Formylphenylessigsäuremethylester.

v. Pechmann[1]) hat durch Kondensation von Acetessigester mit Resorcin mittels konzentrierter Schwefelsäure in freilich nur kleiner Ausbeute das β-Methylumbelliferon dargestellt. Später haben Michael[2]) und v. Pechmann[3]) Natriumäthylat als Kondensationsmittel benützt und Michael[4]) hat aus Resorcin und Natriumformylpropionsäureester durch einfaches Zusammenstehen in alkoholischer Lösung α-Methylumbelliferon erhalten.

Ich habe beide Verfahren benutzt, um aus Formylphenylessigsäuremethylester und Resorcin das α-Phenylumbelliferon darzustellen:



1) B. 16, 2122 (1883).
2) J. pr. Chem. 35, 454 (1887).
3) Ann. 264, 284 (1891).
4) Ber. 38, 2099 (1905).

Mit Schwefelsäure als Kondensationsmittel konnte eine sehr kleine Quantität eines bei 215—217° schmelzenden Produktes erhalten werden, das die Eigenschaften eines Umbelliferons, namentlich die blaue Fluorescenz der alkoholischen Lösung zeigte.

Bei der Einwirkung von Resorcin auf die methylalkoholische Lösung der Natriumverbindung des Esters war das Ergebnis noch schlechter. Der Formylphenylessigsäuremethylester hatte sich zum großen Teil aufgespalten und es wurde neben unverändertem Resorcin Phenylessigsäuremethylester und kleine Mengen undefinierbarer gefärbter, harziger Massen erhalten.

Kondensationen der Formylphenylessigsäureester.

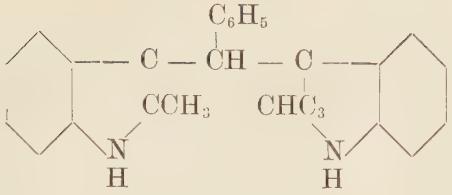
Wie die Formyl- bzw. die Oxymethylengruppe des Formylphenylessigsäuremethyl- oder äthylesters mit Aminen leicht unter Wasseraustritt reagiert, so zeigt sie auch eine bemerkenswerte Neigung zur Kondensation mit reaktionsfähigen Methen- oder Methingruppen nach Art des Benzaldehyds. Diese Kondensationsfähigkeit steht der des Benzaldehyds nach, indem nicht alle Methenderivate, die mit letzterem reagieren, auf die Formylphenylessigester zur Einwirkung zu bringen sind.

Von den untersuchten Substanzen reagieren Chinaldin, Methylketol nnd Phenylmethylpyrazolon, nicht dagegen Kampfer und Fluoren:

Beim Erwärmen eines Gemisches von Formylphenylessigsäuremethylester mit Chinaldin konnte die Wasserabspaltung beobachtet werden, doch war das Produkt wegen seiner harzigen Beschaffenheit der Reinigung nicht zugänglich.

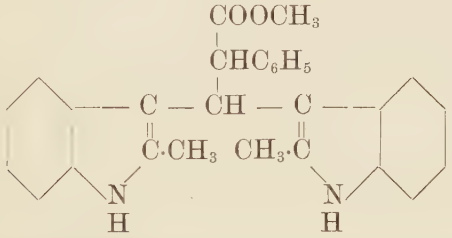
Ein günstigeres Ergebnis hatten die Versuche mit Methylketol (α-Methylindol). Emil Fischer hat nachgewiesen, daß Methylketol sich mit den aromatischen Aldehyden schon beim bloßen Erwärmen auf 100° verbindet und zwar treten 2 Molekule Methylketol mit einem Molekul Aldehyd unter Wasseraustritt zusammen. Da gegenüber Säureanhydriden und Diazokörpern regelmäßig die Methingruppe des Methylketols reagiert so hält es E. Fischer[1]) für wahrscheinlich, daß dies auch bei der Einwirkung der Aldehyde der Fall ist. Er gibt dem Reaktionsprodukt mit Bittermandelöl dementsprechend folgende Formel

1) Ann. 242, 372 (1887).



Später haben v. Walther und Clemen[1]) — allerdings sehr vorsichtig — auf die Möglichkeit hingedeutet, daß wohl auch die Methylgruppe des Methylketols, deren Reaktionsfähigkeit bekannt ist, die Verbindung mit dem Benzylidenrest vermitteln könnte.

Es scheint mir nun sehr bemerkenswert zu sein, daß die Formylphenylessigester gegen Methylketol genau in derselben Weise in Reaktion treten wie Benzaldehyd. Zwei Molekule Methylketol kondensieren sich mit einem Molekul Formylphenylessigester, auch dann wenn gleich molekulare Mengen zur Anwendung gelangen, schon unter 100°. Dem Produkt aus Methylester würde nach E. Fischer die folgende Formel zu geben sein:



β-β-Di(α-methylindol)-α-phenylpropionsäuremethylester.

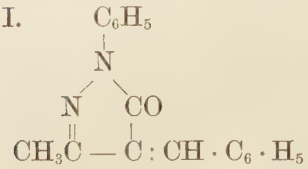
Es schmilzt bei 240—243°, der entsprechende Aethylester bei 236—238°. Die Schmelzen zeigen eine rote Farbe. Auch beim Kochen der Eisessiglösung mit Eisenchlorid tritt wie bei den E. Fischer'schen Substanzen eine Rotfärbung ein.

Die Reaktion läßt sich nur mit der Aldoform des Formylphenylessigesters glatt formulieren, bei der Enolform muß man entweder eine vorherige Umlagerung in die Aldoform für wahrscheinlich halten; oder man muß annehmen, daß sich erst ein Molekul Methylketol an die Enolform addiert und nach der eingetretenen Wasserabspaltung ein zweites. Diese Erklärung erscheint aber weniger einfach.

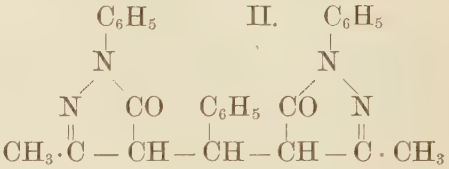
Auch mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kondensieren sich die Formylphenylessigsäureester schon beim Er-

1) J. pr. Chem. 61, 256 (1900).

wärmen. Die Kondensationsfähigkeit des Pyrazolons ist schon mehrfach ausgenützt worden. Knorr[1]) hat äquivalente Mengen von Phenylmethylpyrazolon mit Benzaldehyd auf 140° bis zur Beendigung der Wasserentwicklung erhitzt. Das Produkt war 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon (I),



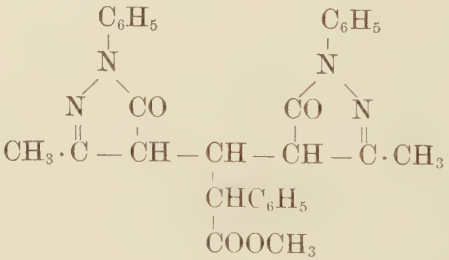
I.



II.

das sich durch seine orangerote Farbe auszeichnet. Dagegen hat Lackowicz[2]) aus denselben Ausgangsmaterialen bei längerem Zusammenstehen in Benzollösung das 4-Benzyliden-bis-1-3-5-phenylmethylpyrazolon (II) erhalten, welches farblos ist. Die beiden Reaktionen können übrigens unter Umständen auch nebeneinander verlaufen, wie aus einer Mitteilung von Tambor[3]) über die Einwirkung von Vanillin auf Phenylmethylpyrazolon hervorgeht.

Zwischen den Formylphenylessigsäureestern und Phenylmethylpyrazolon erfolgt die Kondensation so, daß zwei Molekule des letzteren mit einem Molekul des Esters unter Wasserabgabe zusammentreten. So erhält man aus dem Methylester schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad den β-β-Diphenylmethylpyrazolon-α-phenylpropionsäuremethylester

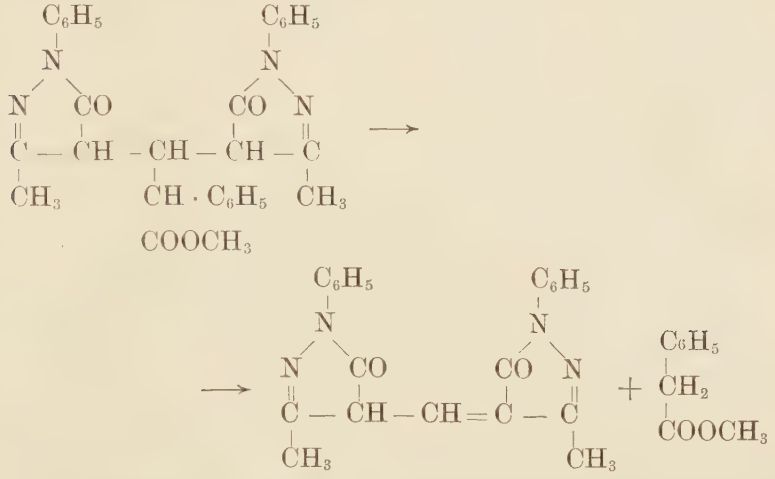


als farblose, bei 199–200° unter intensiver Gelbfärbung schmelzende Substanz, die rote Eisenchloridreaktion gibt, wie ähnliche Pyrazolonderivate es allgemein tun.

Eine eigentümliche Spaltung erleidet diese Substanz beim Schmelzpunkt. Sie zerfällt fast glatt in Phenylessigsäuremethyl-

1) Ann. 238, 179 (1887).
2) Monatsh. 17, 356 (1896).
3) Ber. 33, 868 (1900).

ester und das intensiv orangegelbe Methenyl-bis-phenylmethylpyrazolon (Smp. 180 °).



Die Reaktion erinnert an das Verhalten von β-Oxy-naphtaldehyd zu Phenylmethylpyrazolon, wobei das (recht unbeständige) primäre Kondensationsprodukt sehr leicht in Methenyl-bis-phenylmethylpyrazolon und Naphtol zerfällt [1]).

Ganz analog wie der Methylester reagiert auch Formylphenylessigsäureäthylester mit Phenylmethylpyrazolon.

Vergeblich waren die Versuche, Formylphenylessigsäuremethylester mit β-Naphtol, Kampfer oder Fluoren zu kondensieren.

Versuche, Aldehyde mit Formylphenylessigsäuremethylester zu kondensieren.

Benzaldehyd und Formylphenylessigsäuremethylester wirken nicht aufeinander. Als Kondensationsmittel wurde einmal Piperidin benutzt, das sich aber für sich allein mit dem Ester kondensierte. Auch mit Pyridin trat keine Kondensation zwischen Benzaldehyd und Ester ein. Ein anderes Mal wurde versucht, die Reaktion durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Eisessiglösung zustande zu bringen. Aber auch hierbei trat keine Verbindung ein.

Es ist danach auch verständlich, daß auf dem letzten Wege keine Kohlenstoff-Kondensation zweier Molekule Formylphenylessigsäuremethylester unter sich zustande gebracht werden konnte. Dies ist bemerkenswert, weil der Ester sonst zur Polymerisation (d. i. Sauerstoff-Kondensation) neigt.

1) Betti, Mundici, Gaz. chim. Ital. 36, I, 178 (1906).

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phenylessigsäuremethylester.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung des Phenylessigsäuremethylesters ist analog der von W. Wislicenus[1]) angegebenen Darstellung des Aethylesters.

100 g Benzylcyanid wurden mit 20 g Wasser und etwa 250 g absolutem Methylalkohol in einem Zweiliterkolben zusammengebracht, dann wurde ein kräftiger Strom Chlorwasserstoff durchgeleitet. Die entstehende Reaktion steigerte die Temperatur des Gemisches bis nahezu 50°, und bald schied sich Salmiak ab. Nach etwa 5 Stunden, während das Gemisch sich bis zu gewöhnlicher Temperatur abkühlte, wurde der Chlorwasserstoffstrom unterbrochen, der Kolben mit dem Reaktionsgemisch über Nacht zur Seite gestellt und am nächsten Morgen eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Als das Reaktionsprodukt wieder abgekühlt war, wurde der Salmiak im Scheidetrichter mit Wasser herausgelöst, und der Ester gleichzeitig in Aether aufgenommen. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser, dann mit schwacher Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium und Filtrieren wurde das Oel destilliert. Die Ausbeute betrug 110 g = 88 % der Theorie.

Darstellung von Kaliumformylphenylessigsäuremethylester.

Gewöhnlich wurde der Formylphenylessigsäuremethylester mit Natrium nach Börner[2]) dargestellt. Das Verfahren mit Kalium, das nachstehend beschrieben ist, hatte keine wesentlichen Vorteile.

50 g Phenylessigsäuremethylester mit 23 g Ameisensäuremethylester wurden in 240 ccm ganz absoluten Aether eingetragen, in welchem sich 13,2 g zu feinen Stücken geschnittenes Kalium

1) Ann. 296, 361 (1897).
2) Diss. Würzburg 1899.

befanden. Die Einwirkung steigerte sich bald zu großer Lebhaftigkeit, und der Kolben wurde mit dem Reaktionsgemisch gleich in Eiswasser gestellt, für einige Stunden kalt gehalten und dann die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende gebracht. Während dieser Zeit wurde der Kolben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen gehalten. Nach etwa 22 Stunden war alles Kaliummetall verschwunden, die Flüssigkeit war bräunlich gefärbt und hatte 69 g eines gelblichweißen Niederschlags abgesetzt, die Kaliumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters. In der Filterpresse wurde abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Die trockene Kaliumverbindung wurde in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen und mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherschicht mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter einem Druck von 12 mm wurden 43,5 g des Esters, welches etwa 73 % der Theorie entspricht, vom Siedepunkt 124 ° erhalten.

Beim Versetzen des ätherischen Filtrats der Kaliumverbindung mit Wasser, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether, wurde aus der abgehobenen ätherischen Schicht noch eine weitere Menge von dem Ester gewonnen.

Veränderung des Formylphenylessigsäuremethylesters durch andauerndes Erhitzen.

Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß für 10 Stunden auf 45—48 ° wurde der α-Ester flüssig, beim Abkühlen aber erstarrte er wieder, gab die gewöhnliche Eisenchloridreaktion, und schmolz bei 39 °. Er hatte sich somit nicht geändert. Nach $9^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 120 ° war der Ester etwas gelblich gefärbt, erstarrte jedoch wieder, zeigte den Schmelzpunkt 39 ° und Eisenchloridreaktion.

Bei $3^1{}_2$ stündigem Erhitzen auf 150 ° wurde der Ester etwas tiefer gefärbt. Er kristallisierte nicht mehr vollständig, indem eine geringe Menge einer gelblichen dicken Flüssigkeit übrig blieb. Flüssigkeit wie Kristalle (Smp. 39 °) gaben die Eisenchloridreaktion.

Beim Erhitzen auf 180—185 ° für etwa 5 Stunden entstand eine dicke bräunlichgelbe Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte und nur eine schwache Eisenchloridreaktion zeigte. Diese Flüssigkeit zeigte ohne weitere Reinigung bei der Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung in Benzol ein Molekulargewicht von 236 gegen 178 für den reinen Ester.

0,2760 g Substanz in 22,12 g Benzol ergaben:
eine Depression = 0,264 °
g für Benzol = 5,0 M = 236.

Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Natriumlauge bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion zeigte der Rückstand das Molekulargewicht von 255.

0,1610 g Substanz in 22,06 g Benzol ergaben:
Gefrierpunktserniedrigung = 0,143 °
Berechnet wurde M = 255.

Dieser Rückstand wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Unter einem Druck von 12 mm destillierte eine kleine Menge eines fast farblosen Oeles zwischen 170—175 ° über, das eine schwache Eisenchloridreaktion zeigte. Der Rückstand der Destillation war eine zähflüssige braune Masse, die nochmals zu einer Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung benutzt wurde.

0,2352 g Substanz in 17,60 g Benzol ergaben:
Depression = 0,188 °.

Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 355, also das Doppelte des Molekulargewichts des Formylphenylessigsäuremethylesters.

Fällung der Kupferverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters mittels Kupferacetat.

2,181 g α-Formylphenylessigsäuremethylester (Smp. 40,5—42 °) wurden in der 4-fachen Menge absolutem Methylalkohol bei 18,5 ° gelöst. In diese Lösung wurde das $1^1/_4$ fache der berechneten Menge einer 6 %igen Lösung von Kupferacetat unter Umrühren rasch eingetropft. Der sofort sich bildende hellgrüne kristallinische Niederschlag der Kupferverbindung des Esters wurde nach 10 Minuten abgesaugt. Die Ausbeute wurde als Kupferoxyd bestimmt.

Gefunden war von 2,181 g Ester 0,4756 g CuO = 2,4924 g Kupferverbindung.

2,181 g Ester sollten theoretisch 2,5590 g Kupfersalz ergeben. Also wurde 97,4 % des Esters als Kupfersalz gefällt.

Ein zweiter Versuch unter den gleichen Bedingungen durchgeführt ergab 95,2 % der berechneten Menge an Kupferverbindung.

1,001 g Ester gaben 0,2130 g CuO
Gefunden wurde 1,1170 g Kupferverbindung
Berechnet 1,1746 g.

In beiden Fällen bildete sich im Filtrat kein weiterer Niederschlag. Der Rest der Kupferverbindung blieb wohl in Lösung.

Diese Versuche wurden mit der β-Form des Formylphenylessigsäuremethylesters (Schmp. unscharf bei 74 ° mit sehr schwacher Eisenchloridfärbung) unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die Kupferverbindung fiel fast so rasch, aber doch nicht so vollständig wie bei der α-Form, aus.

0,8894 g β-Ester wurden in der 4 fachen Menge absoluten Methylalkohols bei 20 ° gelöst und die 6 %ige Kupferacetatlösung sofort tropfenweise rasch eingerührt. Die nach 10 Minuten abgesaugte Kupferverbindung wurde auf Kupfer analysiert.

0,8894 g Ester gaben 0,1628 g CuO = 0,8532 g Kupferverbindung.

Berechnet 1,0435 g Kupfersalz. Gefällt wurde also 82 % von dem Ester als Kupferverbindung.

Auch hier wurden im Filtrat, nach längerem Stehen, keine weiteren Kristalle des Kupfersalzes gefunden.

Analog den von W. Wislicenus[1]) mit dem Aethylester bei 0 ° ausgeführten Versuchen wurden auch solche mit der α- und β-Form des Methylesters angestellt.

Es wurde je 1,0 g α-Ester und 1,0 g β-Ester (Smp. 82—85 °; Eisenchloridfärbung erst nach längerer Zeit allmählich bemerkbar) je in 5 ccm absolutem Methylalkohol von 0 ° aufgelöst. Zu diesen Lösungen wurden sofort 11 ccm einer 5 %igen Kupferacetatlösung (etwas mehr als die berechnete Menge Kupferacetat) von 0 ° unter starkem Umrühren rasch eingetropft. Bei der α-Form fiel fast sofort die grüne kristallinische Kupferverbindung aus. Sie wurde abgesaugt und getrocknet. Aus dem auf 0 ° gehaltenen Filtrat fiel innerhalb einer Stunde noch eine kleine weitere Menge der Kupferverbindung aus, das Filtrat hiervon trübte sich erst nach längerer Zeit.

Der erste abgesaugte Niederschlag wog 0,85 g, der zweite 0,1 g, zusammen 0,95 g, was 82 % der theoretischen Menge der Kupferverbindung des α-Esters entspricht.

Anders verhielt sich der β-Ester. Erst nachdem beinahe die ganze Menge Kupferacetatlösung hinzugegeben war, trübte die Lösung sich. Es entstand ein graugrüner Schleim, der weder sich absetzte, noch abfiltrierbar war. Nach einstündigem Stehen bei 0 ° hatte sich ein kristallinischer Niederschlag gebildet, der als-

1) Ann. 291, 152, 163, 210 ff. (1896).

dann abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat hatte sich nach einer weiteren halben Stunde noch etwa 0,2 g des Kupfersalzes im kristallinischen Zustand abgesetzt. Der zuerst (nach einer Stunde) abgesaugte Niederschlag von 0,6 g entsprach nur einer 51 %igen Ausbeute, während der nach einer Stunde abgesaugte Niederschlag des α-Esters eine Ausbeute von 82 % ergab. Im ganzen wurde eine 70 %ige Ausbeute an Kupfersalz aus der β-Form, aber eben erst nach viel längerer Zeit erhalten.

Einwirkung von Kupferhydroxyd auf den Aethylester der Formylphenylessigsäure.

1. Ein Ueberschuß von feuchtem Kupferhydroxyd wurde mit dem Aethylester, unter Zufügung einer geringen Menge Alkohol, und unter vorsichtiger Erwärmung zerrieben. Die entstandene Kupferverbindung wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute war sehr gering.

2. Wie im ersten Versuch wurde der Ester mit dem überschüssigen Kupferhydroxyd innig zerrieben. Die Mischung wurde ohne Erwärmung 12 Stunden stehen gelassen. Auch hier war die Ausbeute der aus Alkohol umkristallisierten Kupferverbindung klein.

3. Das Kupferhydroxyd wurde getrocknet und dann mit Alkohol angefeuchtet. Hierauf wurde es mit dem Ester zerrieben und einige Stunden stehen gelassen. Aus Alkohol umkristallisiert wurde die Kupferverbindung in einer etwas größeren Menge erhalten wie bei Versuch 1 und 2. Die Ausbeute war aber auch hier noch recht gering.

Behandlung der Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters mit Kupfersulfatlösung.

Der Methylester wurde in einem kleinen Ueberschuß von verdünnter Natronlauge kalt durch Umschütteln gelöst und filtriert. Mit dieser kalten Lösung des Natriumsalzes des Esters wurden folgende Reaktionen durchgeführt:

A. Die eiskalte 10 %ige Lösung wurde tropfenweise in 20 %ige eiskalte Kupfersulfatlösung einturbiniert. Ein grüner Niederschlag fiel sofort aus. Er wurde rasch abgesaugt und auf Ton im evakuierten Exsikkator getrocknet. Mit der Substanz wurden zwei Versuche angestellt.

Erster Versuch: 0,5 g wurden mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Er löste sich nicht leicht, aber ziemlich vollständig, indem eine sehr geringe Menge basisches Kupfersulfat ungelöst blieb. Die ätherische Lösung wurde abgedunstet. Es blieb etwas über 0,4 g der grünen Kupferverbindung des Esters zurück.

Zweiter Versuch: 0,5 g wurden auf ein Filter gebracht, angefeuchtet und unter einer Glocke in feuchte Luft gestellt. Es löste sich kein Kupfersulfat heraus, was darauf hindeutet, daß der Niederschlag im wesentlichen gewöhnliche α-Kupferverbindung ist.

B. Der Versuch A wurde wiederholt, aber anstatt 20 %ige Kupfersulfatlösung wurde 30 %ige angewandt. Der grüne Niederschlag bildete sich sofort. Er wurde getrocknet und eine Probe davon mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Es blieb wie bei A ein geringer Rückstand von basischem Kupfersulfat zurück. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ein Gemisch von Kupferverbindung des Esters und freiem α-Ester.

Eine zweite Probe des grünen Niederschlags auf einen angefeuchteten Filter gebracht und in feuchte Luft gestellt schied keine Kupfersulfatlösung aus.

C. 1,0 g Natriumsalz des Methylesters in eiskalter 5 %iger wässeriger Lösung wurde in die kalte 30 %ige Kupfersulfatlösung bei Anwesenheit von Aether unter starkem Turbinieren eingetropft. Am Ende der Reaktion wurde die gelbe ätherische Schicht abgehoben. In der blaugrünen wässerigen Schicht hatte sich ein blaugrüner Niederschlag abgesetzt.

Nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung blieben 0,84 g (entsprechend 95 % der theoretischen Ausbeute an freiem Ester) α-Ester durch eine Spur braungrüner Kristalle verunreinigt zurück.

Der blaugrüne Niederschlag war basisches Kupfersulfat und wurde quantitativ auf Schwefel geprüft:

0,8514 g Substanz gaben 0,6075 g $BaSO_4$ = 0,00834 g

Berechnet auf $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ Schwefel = 0,0106 g.

Der Niederschlag war also stärker basisch als der obigen Formel entspricht.

D. Bei diesem Versuch wurde 10 %ige Kupfersulfatlösung in die berechnete Menge 10 %ige Natriumsalzlösung (aus 1,0 g Ester) in Gegenwart von Aether tropfenweise einturbiniert. Ein grüner Niederschlag bildete sich sofort, und die ätherische Schicht war grün gefärbt. Der Niederschlag wurde rasch abgesaugt und getrocknet. Die direkt niedergeschlagene in der wässerigen Schicht

suspendierte α-Kupferverbindung wog 1,1 g, das sind 94 % der theoretischen Menge. Vom Filtrat wurde die ätherische Schicht abgehoben und nach mehrmaligem Waschen mit Wasser abgedunstet. Das zurückbleibende Gemisch von α-Ester und α-Kupferverbindung wog 0,1 g.

Addition von Alkohol an die Formylphenylessigester.

A. Formylphenylessigsäuremethylester.

1. α-Methylester wurde mit der 4 fachen Menge Petroläther und 2 Molekulen absolutem Methylalkohol gemischt und über Nacht stehen gelassen. Durch starkes Abkühlen bildete sich ein weißer Niederschlag. Er zeigte Eisenchloridreaktion, war also noch kein reines Methylalkoholat, sondern bestand zum großen Teil aus α-Form.

2. Dieser Versuch wurde mit 6 Molekulen Methylalkohol wiederholt. Nach 18 Stunden fiel derselbe weiße Niederschlag mit Eisenchloridreaktion beim Abkühlen aus. Er schmolz unscharf zwischen 55 ° und 62 °.

3. Nach etwa 4 tägigem Stehen blieb der durch Abkühlen erhaltene Niederschlag auch beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur ungelöst. Nach etwa 3 Wochen wurde er auf Ton trocken gepreßt. Er zeigte jetzt keine Eisenchloridreaktion mehr, erst nach einer Stunde trat allmählich eine Färbung auf. Es war also das Additionsprodukt entstanden. Aus Benzol umkristallisiert entstanden feine farblose Nädelchen, die unscharf zwischen 82 bis 92 ° schmolzen.

Als Methylalkoholadditionsprodukt des Esters (1 Mol. Ester : 1 Mol. Alkohol) sollte die Substanz 15,2 % ihres Gewichtes als Alkohol verlieren. In der Tat geschieht dies auch. Nach 3 tägigem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure verloren 0,3642 g der Substanz 0,0550 g oder 15,1 % ihres Gewichtes. Nach weiteren 3 Tagen betrug der gesamte Gewichtsverlust 0,0555 g und wieder 3 Tage später 0,0565 g.

Verlust nach:	Berechnet auf 1 Mol. CH_3OH:
3 Tagen 15,1 %	15,2 %.
6 „ 15,28 %	
9 „ 15,52 %.	

Wie schon W. Wislicenus beobachtet hat, ist die Gewichtsverminderung nach dem Verlust des Alkohols auf ein Verdunsten des α-Esters zurückzuführen.

B. Formylphenylessigsäureäthylester.

1. α-Aethylester wurde mit der 4 fachen Menge Petroläther und zwei Molekulen absolutem Aethylalkohol gemischt und über Nacht stehen gelassen. Beim Abkühlen auf 76° zeigte sich weder ein Niederschlag noch eine Schichtenbildung. Die Lösung zeigte Eisenchloridreaktion.

2. Der α-Ester wurde diesmal mit der 4 fachen Menge Petroläther und 6 Molekulen Aethylalkohol gemischt. Beim Abkühlen, nach 18 stündigem Stehen, auf — 75° trennten sich eine Petrolätherschicht und eine Alkoholschicht, beide zeigten die Eisenchloridreaktion. Beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur vermischten sich die Schichten wieder.

Nach 4 tägigem Stehen trennten sich die zwei Schichten schon wenn nur auf — 20° abgekühlt wurde und sogar nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur blieben die Petroläther- und die Alkoholschichten getrennt. Beide Schichten zeigten die Eisenchloridreaktion. Auch nach 3 Wochen war sie noch vorhanden, Alkoholat konnte nicht nachgewiesen werden.

Michael[1]) hatte ein in Petroläther unlösliches Oel ohne Eisenchloridreaktion erhalten, das aber offenbar eine alkoholische Lösung war. Seine Annahme, daß ein Alkoholadditionsprodukt vorliegt ist zwar richtig, seine Versuche enthalten aber keinen Beweis dafür. Auch konnte unter den von ihm angegebenen Umständen das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion nicht bestätigt werden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

9,0 g α-Formylphenylessigsäuremethylester wurden in einem kleinen Kolben geschmolzen und dann 11 g Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 1 Mol.) in kleinen Mengen eingetragen. Die Reaktion ging rasch vorwärts, aber es mußte einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt werden bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden war. Von dem braunen flüssigen Reaktionsprodukt wurde etwas Phosphoroxychlorid durch Erwärmen auf 125° abdestilliert, indem der Rückstand sich dunkler färbte und ein zähes schwarzes Oel absetzte. Das Gemisch wurde in Aether und Wasser gelöst und in einem Scheidetrichter mit verdünnter Natriumcarbo-

1) Ann. 391, 279, 284.

natlösung allmählich versetzt, bis nach kräftigem Schütteln die untere wässerige Schicht alkalisch reagierte[1]). Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein braunschwarzes, zähes Oel, welches unter vermindertem Druck erst als hellgelbes Oel überdestillierte. Die erste Destillation ergab bei 19 mm Druck eine Fraktion zwischen 129 und 137°, bei der wiederholten Destillation ging das nunmehr farblose Oel unter 23 mm Druck zwischen 137 und 141° über.

Die Ausbeute betrug 6,2 g entsprechend 70 % der Theorie.

Die sofort ausgeführte Analyse ergab:

I. 0,2156 g Substanz ergaben 0,2640 g AgCl

II. 0,1158 g Substanz ergaben 0,2198 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$:		Gefunden I und II:
% C	51,5	51,7
% H	4,75	4,6
% Cl	30,44	30,31.

Diese Substanz ist mithin der β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester $CHCl_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$. Er ist nicht sehr beständig und wird beim Aufbewahren infolge einer farblosen Ausscheidung trüb. Offenbar tritt Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Verseifung durch Feuchtigkeit ein. Ein 4 Tage altes, weißlich getrübtes Präparat zeigte bei der Verbrennung Zahlen, die sich den Werten für Chloratropasäure näherten.

0,1853 g Substanz gaben 0,3825 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

Berechnet für:

	$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$	$C_{10}H_9O_2Cl$	$C_9H_7O_2Cl$	Gefunden:
% C	51,5	61,1	59,2	56,3
% H	4,7	4,6	3,8	4,0
	Dichlorphenylpropionsäuremethylester	Chlorphenylacrylsäuremethylester	Chlorphenylacrylsäure (Chloratropasäure).	

Diese Zersetzung läßt sich durch Wasser leicht vollständig durchführen.

Nach halbstündigem Kochen mit 5 Teilen Wasser fielen beim Abkühlen weiße Kristallnädelchen aus und das ungelöste Oel erstarrte zu einer weißen Masse. Auf Ton ließ sie sich zu einem trockenen Pulver zerreiben, welches aus Aether unter Zusatz von wenig Petroläther als kleine, sternförmig gruppierte Nädelchen

1) Vgl. Claisen, Ann. 281, 361 (1894).

ausgefällt, den Schmelzpunkt 119—120° zeigte. Sie waren leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Petroläther. Die Eigenschaften der Kristalle stimmen mit denen der α-Phenyl-β-chloracrylsäure (Koltscharsch, Würzburg, Dissertation 1910, S. 19) überein. Ihre Bildung aus β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester durch Kochen mit Wasser entspricht der Zersetzung des Dichlor ä t h y l esters durch Wasserdampfdestillation wie K o l t s c h a r s c h gefunden hat.

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ CH \cdot C_6H_5 \\ COOCH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C \cdot H \cdot Cl \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ COOH \end{array} + HCl + CH_3OH$$

Einwirkung von Natriumäthylat auf den β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäureäthylester.

Wurden 1,9 g β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäureäthylester in reinem Aethylalkohol gelöst, so machte sich Erwärmung bemerkbar. In die abgekühlte Lösung wurde eine äthylalkoholische Lösung von 0,3 g Natrium (etwas weniger als die für 2 Atome berechnete Menge) allmählich eingetragen und dann drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die eingeengte alkoholische Lösung wurde kalt mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherschicht hinterließ ein gelbes Oel, das unter einem Druck von 20 mm bei 166—168° eine farblose Fraktion ergab, mit charakteristischem Geruch. Bei der Verseifung entstand eine kristallinische Säure, die bei 138° unter Kohlendioxydabspaltung schmolz. Durch diese Eigenschaften wurde die Identität mit dem Diäthyläther des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäureäthylesters erwiesen, der besser nach der unten beschriebenen Methode dargestellt werden kann. Die Ausbeute betrug 0,6 g, das ist etwa 26% der Theorie. Weder der Ester noch die Säure entfärbte Brom oder Permanganatlösung.

Dieselbe Verbindung wurde nach der „Acetalisierungsmethode" von C l a i s e n[1]) direkt aus dem Formylphenylessigsäureäthylester erhalten.

Zu 6,4 g Formylphenylessigester und 5,1 g (etwas mehr als I Mol.) Orthoameisensäureäthylester in 6 ccm absolutem Aethylalkohol wurden 0,12 g Ammoniumchlorid als Kontaktmittel gegeben und 10 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Da die

1) B. 40, 3903 (1907).

Lösung noch Eisenchloridreaktion zeigte, wurden zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugegeben und weitere 5 Minuten gekocht. Die Salzsäure wurde neutralisiert um weitere Wirkung zu verhindern, der Alkohol und der Ameisensäureester durch Erwärmen auf 80° abdestilliert, der kalte flüssige Rückstand mit Wasser und verdünnter Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, bis sie mit Eisenchloridlösung keine Färbung mehr zeigte. Aus der Waschlauge wurden 1,2 g unveränderter Ester wiedergewonnen.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ein Oel, das in vacuo destilliert wurde. Unter 18 mm ging bei 162—164° eine farblose Flüssigkeit über. Dieselbe wog 6 g, entsprechend 72% des theoretischen Werts (auf 5,2 g Formylphenylessigester bezogen).

Analyse:

0,1222 g Substanz gaben 0,3032 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4$:		Gefunden:
%	67,7	67,7
%	8,3	8,5.

Dies ist die Zusammensetzung des Diäthyläthers des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäureäthylesters bzw. des „Acetals“ des Formylphenylessigsäureäthylesters.

In Aether und Alkohol ist die Substanz leicht, in Wasser fast unlöslich. Die Acetalverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Aether hinterließ öligen Formylphenylessigsäureester, der sich durch die Eisenchloridreaktion nachweisen ließ.

Unter Anwendung von Salzsäure oder Ammoniak als Kontaktmittel allein wurde diese Reaktion ebenso vollständig durchgeführt.

Verseifung des Diäthyläthers des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäureäthylester.

1,33 g der eben beschriebenen Acetalverbindung wurde in wenig absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 0,12 g Natrium und mit einem Tropfen Wasser versetzt. Nach zweistündigem Kochen wurde fast zur Trockne abgedunstet, der dicke Brei in Aether und Wasser aufgenommen und nach Zusatz

von wenig Natronlauge ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ 0,2 g unveränderten Acetalesters. Die alkoholische wässerige Schicht ergab beim Ansäuern und Ausäthern eine Kristallmenge, die aus Benzol in farblosen Täfelchen kristallisierte, die nach dem Erweichen oberhalb 132° bei 139° unter Abspaltung von Kohlendioxyd schmolzen. Wurde höher erhitzt, so trat eine weitere Zersetzung (Alkoholabspaltung) ein. In Alkohol, Benzol und Aether ist die Substanz leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Kaliumpermanganat- und Bromlösungen wurden nicht entfärbt. Die Ausbeute betrug 0,9 g.

Analyse:

I. 0,0946 g Substanz gaben 0,2256 g CO_2 und 0,0660 g H_2O
II. 0,1278 g Substanz gaben 0,3056 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$:		Gefunden	
% C	65,5	65,1	65,2
% H	7,6	7,8	7,8.

Die Säure ist als β-β-Dioxy-α-phenyldiäthylätherpropionsäure

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH(C_6H_5)COOH$$

zu bezeichnen.

Sie ist isomer mit dem Diäthyläther der β-β-Dioxy-β-phenylpropionsäure von Moureu[1]), mit der sie in ihrem Verhalten Aehnlichkeit zeigt.

Spaltung der β-β-Diäthoxy-α-phenylpropionsäure.

Die Säure wurde in einem kleinen Destillierkolben im Schwefelsäurebad über ihrem Schmelzpunkt erhitzt. Das abgespaltene Gas erwies sich, indem es durch Barytwasser geleitet wurde, als Kohlendioxyd. Schon bei dieser Temperatur (etwa 145°) aber besonders beim höheren Erwärmen tritt Abspaltung von Alkohol ein. Der flüssige Rückstand nach mehrmaligem Destillieren in vacuo gab eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck (etwa 730 mm) unter teilweiser Zersetzung bei 213—215° siedete, Kaliumpermanganat in Aceton rasch entfärbte und Brom in einer alkoholischen Lösung erst rasch addierte um nach kurzer Zeit wieder etwas Brom abzugeben.

1) Chem. Zentralbl. 1903 (2), 664 und Chem. Zentralbl. 1904 (1), 659.

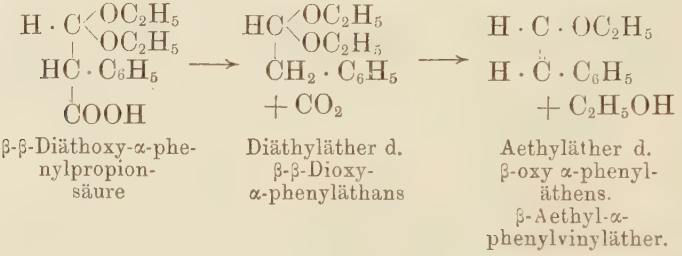
Analyse:

0,1029 g Substanz gaben 0,3039 g CO_2 und 0,0780 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:		Gefunden:
% C	81,0	80,6
% H	8,1	8,5.

Die Formel entspricht dem Aethyläther des β-Oxy-α-phenyläthers, oder Aethylphenylvinyläther und die Eigenschaften des Oels stimmen mit denen des bekannten β-Aethyl-α-phenylvinyläthers[1]) überein.

Die Abspaltung verläuft in folgender Weise:



β-β-Diäthoxy-α-phenylpropionsäure — Diäthyläther d. β-β-Dioxy-α-phenyläthans — Aethyläther d. β-oxy α-phenyläthens. β-Aethyl-α-phenylvinyläther.

Einwirkung von Natriummethylat auf den β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester.

4,2 g β-β-Dichlor-α-phenylpropionsäuremethylester wurden in der dreifachen Menge reinem Methylalkohol gelöst, wobei sich die Lösung von selbst erwärmte. Hierzu wurde eine Lösung von 0,6 g Natrium (etwas weniger als 2 Atome) in 25 ccm Methylalkohol hinzugetropft. Chlornatrium fiel unmittelbar aus, wobei die Temperatur weiter stieg. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde durch Versetzen mit Wasser und Ausäthern ein Oel erhalten, das unter 13 mm Druck zwischen 135 und 142° siedete. Diese Fraktion enthielt noch 6% Chlor. Wurde dieses Oel noch eine Stunde mit wenig Natriumalkoholat und Methylalkohol gekocht und das Reaktionsgemisch wie oben weiter behandelt, so wurde ein Oel erhalten, das sich als chlorfrei erwies. Unter einem Druck von 23 mm destillierte es bei 134—136° und erstarrte beim Abkühlen zu einer farblosen Kristallmenge. Auf Ton mehrmals mit wenig Benzol und Petroläther zerrieben, zeigte sie den Schmelzpunkt von 46,5°, auch nach dem Wiedererstarren der Schmelze.

1) Beilstein, II. 1069.

Analyse:

0,1039 g Substanz gaben 0,2453 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$:	Gefunden:
% C	64,3	64,4
% H	7,2	7,6.

Die Ausbeute betrug 0,35 g an Dimethyläther des β-β-Dioxy-α-phenylpropionsäuremethylester. Er ist leicht löslich in Benzol, Aether und in Alkohol, unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser.

Bromieren des Formylphenylessigsäuremethylesters.

1. α-Form:

Der α-Ester wurde als reines trockenes Kristallpulver mit Schmelzpunkt von 39—40° nach mehrmaligem Anfeuchten mit Benzol und gleichzeitigem Zerreiben auf porösem Ton, erhalten. Nach dem Abwägen wurde der Ester rasch in kaltem Alkohol gelöst und sofort mit frisch bereiteter alkoholischer Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Der geringe Ueberschuß von Brom wurde mit Natriumthiosulfatlösung gerade entfernt, und dann der bromierte Ester mit schwacher Jodkaliumlösung geschüttelt, das freie Jod mit Natriumthiosulfatlösung zur bleibenden Entfärbung titriert.

1. 0,1776 g Ester erf. 25 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0,2471 g Jod = 97,6 %
2. 0,2306 „ „ „ 32,4 „ „ = 0,3207 „ „ = 97,4 %
3. 0,1464 „ „ „ 20,7 „ „ = 0,2046 „ „ = 98,2 %.

10 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprachen 0,09948 g Jod.

Der α-Ester hat mithin 97,7 % (im Mittel) der berechneten Menge an Brom aufgenommen.

2. β-Form:

Die Versuche mit dem β-Ester (Smp. 78—80°; Eisenchloridfärbung erst allmählich eintretend) wurden genau wie mit α-Ester ausgeführt. Die Titrierung ergab:

1. 0,0941 g β-Ester erf. 12,95 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0,1280 g Jod = 95,5 %
2. 0,0874 „ „ „ 12,2 „ „ = 0,1205 „ „ = 96,7 %.

96,1 % der molekularen Brommenge sind addiert worden.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf den Formylphenylessigsäureäthylester.

5,0 g Formylphenylessigsäureester wurden mit überschüssiger 3 %iger unterchloriger Säure für 3 Stunden geschüttelt. Die

Flüssigkeit setzte ein weißes Oel ab, das getrennt wurde, erst mit Natriumbisulfit dann mehreremale mit Wasser ausgeschüttelt und in Aether aufgenommen. Auch wurde die Lösung, von der das Oel getrennt wurde, ebenso behandelt, und die Rückstände beider Aetherlösungen vereinigt. Die ätherischen Schichten hinterließen ein gelbes Oel, ohne Eisenchloridreaktion, das unter vermindertem Druck destilliert wurde. Bei der ersten Destillation ging unter 21 mm Druck dieses Oel zwischen 147 und 157° über, bei der zweiten Destillation siedete der Hauptbestandteil unter 32 mm bei 157°. Die Farbe blieb hellgelb. Die Ausbeute betrug 1,0 g.

Analyse:

I. 0,1936 g Substanz gaben 0,1318 g AgCl

II. 0,1126 g Substanz gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0510 g H_2O

III. 0,0900 g Substanz gaben 0,1847 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:	Gefunden:	
% C	55,9	— 56,2	56,0
% H	5,1	— 5,1	5,1
% Cl	16,55	16,8 —	—.

Die Formel $C_{10}H_{11}O_3Cl$ entspricht einem Chlormandelsäureäthylester und es hat den Anschein, als ob die Formyl- bzw. Oxymethylengruppe abgespalten worden sei. Es kann aber zur Zeit nicht entschieden werden, ob es sich um einen solchen wirklich handelt.

Die Verseifung des Oels gab eine Säure, die in kleinen feinen Nädelchen kristallisierte. In sehr unreinem Zustand schmolzen sie bei 95°. Die bekannte 4-Chlormandelsäure hat einen Schmelzpunkt von 112°.

Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters.

1. Von der Natriumverbindung des Methylesters (Smp. 80°) wurden 2,0 g in 50 ccm absolutem Aether eingetragen, hierzu wurden 40 ccm von einer 3,6%igen Jodlösung in Aether, also 1,4 g Jod (1 Atom = 1,27 g), tropfenweise einturbiniert. Die Lösung war anfangs farblos, dann aber wurde sie so stark durch freies Jod gefärbt wie die überschüssige eingetropfte Jodlösung es nicht allein hervorrufen konnte. Jod wurde offenbar von einer zuerst entstandenen Jodverbindung wieder abgespalten. Die Lösung wurde zur Entfernung des freien Jods mit Natriumthiosulfat-

lösung ausgeschüttelt und die abgehobene, nun farblos ätherische Schicht abdestilliert. Es blieb etwas Oel mit freiem Jod zurück. Die ätherische Lösung wurde wieder mit Natriumthiosulfat ausgeschüttelt. Es blieb abermals freies Jod mit einem Oel zurück, das Eisenchloridreaktion zeigte und die Augen heftig angriff.

2. 5,0 g des α-Esters wurden in 100 ccm einer 4%igen Natronlauge gelöst und die Lösung auf — 3° abgekühlt. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 14 g Jod mit etwas Jodkali in 250 ccm Wasser tropfenweise einturbiniert. Es entstand sofort ein gelblich weißer Niederschlag, der sich beim Stehen als Oel absetzte. Es wurde mit Aether ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung, die zuerst farblos war, wurde bald rot. Das freie Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung entfernt, aber beim Abdunsten der abgehobenen Aetherschicht bildete sich wieder freies Jod. Diese Abspaltung von Jod wiederholte sich beim Verdunsten der ätherischen Lösungen immer wieder und schließlich blieb nur eine geringe Menge eines braunen, jodhaltigen, die Augen heftig angreifenden Oels zurück.

3. Der Versuch 2 wurde umgekehrt durchgeführt, indem eine kalte verdünnte Jod-Jodkalilösung (4,3 g = 1,2 Atome auf 1 Molekul Ester) in die stark abgekühlte Lösung von 5,0 g Ester in 100 ccm 4%iger Natronlauge einturbiniert wurde. Der gelblich weiße ölige Niederschlag wurde von der farblosen Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde sofort von freiem Jod gefärbt und wurde mit Natriumthiosulfat entfärbt, und diese Operation wiederholt. Der rotbraune ölige Rückstand nach Abdunsten des Aethers wurde unter 18 mm Druck zwischen 150 bis 155° destilliert. Während der Destillation waren wieder Joddämpfe bemerkbar, und das Destillat war von Jod gefärbt. Es wurde entfärbt und wieder destilliert. Bei 152° und 14 mm kamen einige Tropfen eines gelben Oels herüber, die ohne Eisenchloridreaktion waren, und eine starke qualitative Reaktion auf Jod zeigten. Also ergab sich schließlich das gleiche Resultat wie bei 2.

Reduktion des Formylphenylessigsäuremethylesters zu Tropasäuremethylester (α-Phenyl-β-oxypropionsäuremethylester).

4,0 g α-Formylphenylessigsäuremethylester wurden in Aether gelöst und mit Aluminiumamalgan, unter Zufügung von Wasser turbiniert. Nach zehnstündiger Einwirkung und Stehen über Nacht

zeigte sich keine Eisenchloridreaktion mehr. Die ätherische Lösung wurde von dem Rückstand abgesaugt und mehrmals mit Aether nachgewaschen, und der Aether abdestilliert. Der farblose flüssige Rückstand, der keine Eisenchloridreaktion zeigte, destillierte unter 18 mm Druck bei 157—165° ohne einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen. Bei wiederholter Destillation ging die Substanz unter 19 mm Druck zwischen 159 und 162° vollständig über. In der Kältemischung wurde sie fest und bildete kleine weiße Kristallnädelchen. Schmelzpunkt 36,5—37,5°. Auf Ton abgepreßt wurde die Substanz wachsartig.

Analyse:

I. 0,1186 g Substanz gaben 0,2894 g CO_2 und 0,0742 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
% C	66,7	66,6
% H	6,7	7,0.

Die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ entspricht dem Tropasäuremethylester $CH_2OH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOCH_3$.

Die Ausbeute betrug 2,4 g = 60% der theoretischen Menge. Der Aluminiumrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb unveränderter Formylphenylessigsäuremethylester mit starker Eisenchloridreaktion zurück. Es war also bei der Reaktion ein Teil des Formylphenylessigsäuremethylesters in eine Aluminiumverbindung übergegangen, was den Ausfall an Ausbeute erklärt.

Den Aethylester der i-Tropasäure hat Ladenburg aus dem Silbersalz hergestellt und als unkristallisierbaren Syrup beschrieben.

Verseifung des α-Phenyl-β-oxypropionsäuremethylesters zur inaktiven Tropasäure.

2,0 g Tropasäuremethylester wurden mit einer Lösung von 0,26 g Natrium in 8 ccm ganz absolutem Methylalkohol und 0,3 g Wasser einige Minuten am Rückflußkühler gekocht. Der Ester löste sich zunächst vollständig. Unmittelbar darauf schied sich ein weißer kristallinischer Niederschlag aus das Natriumsalz der i-Tropasäure. Die Ausbeute, 1,3 g entsprach 65 % der Theorie.

Analyse:

0,1240 Substanz gaben 0,0454 g Na_2SO_4
Berechnet für $C_9H_9O_3Na$ = 12,2 % Na
Gefunden = 11,9 %.

0,6 g Natriumsalz wurden in etwa 10 ccm Wasser mit 0,73 ccm Schwefelsäure (1 ccm = 0,105 g Na) zersetzt, 10 Minuten gekocht und dann zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers blieb ein weißer fester Rückstand in einer Ausbeute von 0,48 g (82 % der Theorie) zurück. Mit fast bis zur Farblosigkeit verdünnter wässeriger Eisenchloridlösung gab die Lösung der Säure eine gelbe Färbung (Reaktion auf Oxysäuren). Aus wässeriger Lösung kristallisierte die Säure beim Verdunsten in farblosen Blättchen von rhombischem Umriß, aus heißer, konzentrierter Lösung in Nädelchen. Beide Kristallformen schmolzen bei 117—118°. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in kaltem, schwer in heißem Benzol.

Die Säure wurde mit einem von E. Merck bezogenen Präparat verglichen und stimmte mit diesem in allen Eigenschaften überein.

Oxydation der Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters mit Wasserstoffsuperoxyd.

3,6 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden in einem kleinen Ueberschuß kalter verdünnter Natronlauge gelöst, in die klare Lösung dann ein Ueberschuß von etwa 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben. Während dreier Stunden wurde öfters umgeschüttelt und die Lösung stets alkalisch gehalten. Dann war die Eisenchloridreaktion verschwunden. Auf dem Dampfbade wurde ziemlich weit abgedunstet, die kalte konzentrierte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Aethers blieben 1,3 g einer weißen kristallinischen Säure zurück, die aus heißem Wasser in Blättchen kristallisierte und bei 123° schmolz. Trotz des etwas hohen Schmelzpunktes ist diese Substanz nichts anderes als Benzoësäure, deren Schmelzpunkt sonst zu 121,5° angegeben wird.

Analyse:

I. 0,0958 g Substanz gaben 0,2406 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
% C	68,8	68,5
% H	4,9	4,6.

Die Säure ist möglicherweise noch durch etwas Benzoylameisensäure verunreinigt.

Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol zeigte die Substanz ein Molekulargewicht von 203 und 197.

I. 0,0965 g Substanz in 17,2 g Benzol gaben eine Depr. = 0,135 °
II. 0,1104 „ „ „ 17,3 „ „ „ „ „ = 0,159 °

g = 5,0 I. M = 203
II. M = 197.

Auch dieser Befund stimmt auf Benzoësäure, welche in Benzol bekanntlich eine abnorm geringe Gefrierpunktserniedrigung zeigt, wodurch das Molekulargewicht (122) entsprechend zu hoch erscheint.

Die Säure wurde in ganz reinem Methylalkohol gelöst und trocknes Chlorwasserstoffgas in die Lösung eingeleitet, der ölige Benzoësäuremethylester bei gewöhnlichem Druck destilliert.

Er gab danach bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0934 g Substanz ergaben 0,2418 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

	Berechnet auf $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
% C	70,6	70,6
% H	5,9	6,5.

In den wiederholten Ausführungen der Oxydation wurde stets Phenylessigsäure in veränderlichen Mengen neben Benzoësäure erhalten; besonders dann, wenn nicht mehr als die berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd, und zwar in sehr verdünnter Lösung, in der Kälte benutzt wurde, erhöhte sich die Ausbeute an Phenylessigsäure beträchtlich, indem Benzoësäure in kaum nachweisbaren Mengen erhalten wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

5,0 g α-Formylphenylessigsäuremethylester wurden in 80 ccm absolutem Aether gelöst und in die kalte Lösung ein trockener Ammoniakgasstrom eingeleitet. Sofort bildete sich ein teilweise fester, aber zum größten Teil harziger weißer Niederschlag in einer Menge von 5,1 g. Das Reaktionsprodukt wurde in einen evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium gestellt. Bald verflüssigte es sich zu einem klaren gelblichen zähflüssigen Oele, das nach einigen Tagen feine farblose Kristalle ausschied. Nach 6tägigem Stehen wurde das Oel von dem nun teilweise erstarrten Gemisch abgegossen und der Kristallbrei mit wenig Benzol auf Ton zer-

rieben. Dabei wurden 0,4 g einer farblosen kristallinischen Substanz erhalten, die aus wenig Alkohol umkristallisiert bei 159° bis 161° schmolz und auch nach dem Wiedererstarren denselben Schmelzpunkt zeigte. Sie war ohne Eisenchloridreaktion und gab in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat auch bei 12 stündigem Stehen weder eine Fällung noch die Färbung der Kupferverbindung des Esters. Bei kurzem Kochen mit Salzsäure und Ausäthern gewinnt man wieder Formylphenylessigsäuremethylester.

Analyse:

I. 0,1380 g Substanz gaben 0,3256 g CO_2 und 0,0726 g H_2O
II. 0,1518 „ „ „ 10,0 ccm N bei 23,5° und 732 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:
% C	64,3	64,4
% H	5,9	5,4
% N	7,1	6,8.

Ueber die Natur dieser Verbindung ist Näheres im allgemeinen Teil angegeben.

Das von den Kristallen abgegossene Oel wurde unter vermindertem Druck destilliert. Die erste Fraktion war zum größten Teil Phenylessigsäuremethylester, die zweite ein sehr zähes hellgelbes Oel, das unter 20 mm Druck zwischen 185 und 195° überdestillierte. Das Oel zeigte keine Eisenchloridreaktion und mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung ergab sich wieder keine Reaktion, wie Koltscharsch[1]) beim Aethylester gefunden hat. In diesem nicht weiter gereinigten Zustand wurde der Stickstoffgehalt des Oeles bestimmt.

0,2296 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 22° und 733 mm
Gefunden also 7,0 % N.

Auf die β-Form des Esters wirkt Ammoniak unter den gleichen Verhältnissen ebenso wie auf den α-Ester ein.

2,8 g β-Methylester vom Schmelzpunkt 78—85° wurden rasch in Aether gelöst. Beim Einleiten von Ammoniak fiel wieder sofort der weiße halb feste, halb ölige Niederschlag aus, der sich beim Aufbewahren ebenso verhielt, wie die Verbindung der α-Form.

Formylphenylessigsäuremethylester und Hydroxylamin.

2,7 g α-Formylphenylessigsäuremethylester wurden in 18 ccm Methylalkohol gelöst, hierzu wurden 1,1 g Hydroxylaminchlorhydrat

1) Diss. Würzburg 1901. S. 25.

in 3 ccm Wasser und dann 3 g Kali in 6 ccm Wasser kalt eingetragen. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde in 50 ccm Eiswasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Ein farbloser flockiger Niederschlag bildete sich, der rasch auf Ton getrocknet den Schmelzpunkt 112° unter Zersetzung zeigte. Die Ausbeute betrug 2,4 g. In alkoholischer Lösung zeigte sich erst eine blaue Eisenchloridfärbung, die bald grün wurde und nach zwei Stunden vollständig verschwand. Als der Körper über Nacht im evakuierten Exsikkator stehen gelassen wurde, färbte er sich gelblich. Aus wenig heißem Methylalkohol umkristallisiert, bildete er glänzende hellgelbe Blättchen, die sich aber rasch gelb und weiterhin bräunlich färbten. Die trocknen Kristalle schmolzen bei 112° unter Zersetzung. Sie sind als β-Phenyl-α-isoxazolon zu bezeichnen.

Nach den Analysen verliert das Produkt die letzten Spuren von Methylalkohol erst innerhalb zwei Tagen.

Analyse:

I. (nach 1 Tag) 0,1108 g Subst. gaben 0,2713 g CO_2 u. 0,0504 g H_2O
II. „ 1 „ 0,1354 „ „ „ 0,3318 „ „ „ 0,0544 „ „
III. „ 2 „ 0,0970 „ „ „ 0,2391 „ „ „ 0,0374 „ „
IV. „ 2 „ 0,1305 „ „ „ 10,4 ccm N bei 727 mm u. 15°
V. „ 2 „ 0,2130 „ „ „ 17,2 „ „ „ 732 „ „ 20°

	Berechnet:		Gefunden:				
	$C_{10}H_{11}O_3N$	$C_9H_7O_2N$	I	II	III	IV	V
% C	62,2	67,1	66,8	66,8	67,2	—	—
% H	5,7	4,3	4,9	4,5	4,3	—	—
% N	7,2	8,7	—	—	—	8,9	8,8

Die Formel $C_{10}H_{11}O_3N$ entspricht dem Oxim, welches unter Abspaltung von Methylalkohol in das Isoxazolonderivat $C_9H_7O_2N$ verwandelt wird.

Eine zweite Darstellung geschah auf folgende Weise:

Salzsaures Hydroxylamin wurde in kalter wässeriger Lösung mit der berechneten Menge von Natriumcarbonatlösung versetzt, dann die methylalkoholische Lösung von 1 Molekul Formylphenylessigsäuremethylester zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure fiel ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der sich als das Phenyl-isoxazolon erwies.

Wurde die Mischung von Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung, festem Natriumcarbonat (in Ueberschuß) und Methylesterlösung längere

Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so ergab sich wieder beim Versetzen mit Wasser und Säure das Oxim, gemischt mit dem Phenyl-isoxazolon, das sich im Exsikkator schließlich ganz in das letztere verwandelt.

Einwirkung von Anilin auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

1. In der Kälte. 1 Molekul Anilin wurde mit einem Molekul α-Formylphenylessigsäuremethylester in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Kolben gemischt. Unter Trübung infolge von Wasserabscheidung färbt sich die Masse gelblich. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsprodukt in warmem Methylalkohol gelöst und beim Abkühlen schied sich ein weißer kristallinischer Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren dieser Substanz aus Petroläther und wenig Methylalkohol wurden farblose Nädelchen erhalten, die bei 113,5 ° schmolzen. Sie zeigten nach längerem Stehen eine rote Eisenchloridreaktion [1]). Mit fuchsinschwefliger Säure färbte sich die alkoholische Lösung der Substanz rasch rot, nach längerer Zeit violett. Die Substanz ist der β-Anilido-α-phenylacrylsäuremethylester.

Analyse:

1. 0,0923 g Substanz gaben 0,2574 g CO_2 und 0,0516 g H_2O
2. 0,0892 „ „ „ 0,2474 „ „ „ 0,0497 „ „
3. 0,1532 „ „ „ 7,8 ccm N bei 733 mm und 23 °.

Berechnet auf $C_{16}H_{15}O_2N$:		Gefunden:		
% C	75,9	76,0	75,6	—
% H	6,0	6,2	6,2	—
% N	5,5	—	—	5,5

Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit Kupferacetat weder eine Fällung des Kupfersalzes des Esters, noch die grüne Färbung ihrer Lösung.

Beim Erwärmen auf über 265 ° wurde die Substanz gelblichbraun und spaltete Methylalkohol ab. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einer Kristallmasse. Aus heißem Methylalkohol kristallisierte sie in gelblich weißen Nädelchen aus, die bei 254 bis 257 ° schmolzen.

Aus der abgesaugten methylalkoholischen Lösung wurde der Alkohol im Exsikkator über Schwefelsäure abgedunstet, der brei-

1) Vgl. v. Pechmann, Ber. 25, 1051 (1892).

artige braune Rückstand vorsichtig wieder auf 265° erhitzt, wobei nochmal Abspaltung von Methylalkohol zu bemerken war. Die abgekühlte erstarrte Masse wurde aus heißem Methylalkohol kristallisiert, indem sich dieselben gelblich weißen Kristallnädelchen absetzten. Sie zeigten denselben Schmelzpunkt von 254—258°.

Das kristallisierte Produkt ist identisch mit dem Produkt, das Börner[1]) aus Formylphenylessigsäure äthylester erhalten hat und ist als β-Phenyl-γ-oxychinolin aufzufassen.

Dasselbe entsteht auch, wenn Anilin und Formylphenylessigsäureester unmittelbar in der Wärme miteinander reagieren. Ein Unterschied in der Reaktionsweise des Anilins, wie es beim Acetessigester von Knorr[2]) und von Conrad[3]) beobachtet worden ist, besteht also nicht.

2. Anilin wurde mit der berechneten Menge (1 Mol.) α-Methylester in einem erwärmten Kolben gemischt und rasch auf 110° erwärmt. Das zähe, braune, dickflüssige Reaktionsgemisch änderte sich innerhalb einer Stunde bei dieser Temperatur nicht mehr. Dieses Produkt wurde in heißem Methylalkohol gelöst, aus dem sich bei starker Abkühlung ein weißer kristallinischer Niederschlag ausschied, der sich aber beim Erwärmen schon unter 0° wieder löste, indem er erst flüssig wurde.

Der Alkohol wurde abgedunstet, der zähe, braune Rückstand auf etwa 265° erhitzt, wobei lebhafte Abspaltung von Alkohol auftrat. Beim Abkühlen erstarrte die Masse. Aus heißem Methylalkohol schieden sich gelblichweiße Nädelchen aus, die wieder den Schmelzpunkt 254—257° zeigten und mithin mit dem β-Phenyl-γ-oxychinolin identisch waren.

Einwirkung von Piperidin auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Wurden 1,3 g Piperidin tropfenweise zu 2,7 g Formylphenylessigsäuremethylester gegeben, so trat unter Bildung einer klaren Lösung beträchtliche Erwärmung ein. Aber bald trübte sich das Reaktionsgemisch und nach zweitägigem Stehen hatten sich farblose Kristalle abgesetzt, die aus Methylalkohol umkristallisiert bei 105—106° schmolzen. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol,

1) Diss. Würzburg, 1899. S. 37.
2) Ber. 28, 292 (1895).
3) Ber. 21, 521 (1888).

Aether, Petroläther und Alkohol, in Wasser schwer löslich. Unter gewöhnlichem Druck destilliert sie bei 330—340°. Ebenso leicht läßt sich die Reaktion in Benzollösung durchführen, wobei sich unter spontaner Erwärmung das Wasser von der Lösung trennt.

Analyse:

I. 0,1326 g Substanz gaben 0,3561 g CO_2 und 0,0936 g H_2O
II. 0,1004 „ „ „ 5,4 ccm N bei 734 mm und 18°.

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_2N$:		Gefunden:	
% C	73,5	73,2	—
% H	7,7	7,9	—
% N	5,7	—	6,0

Der Formel $C_{15}H_{19}O_2N$ entspricht das Zusammentreten von Piperidin mit einem Molekul Formylphenylessigsäuremethylester unter Abspaltung von Wasser.

$$\begin{array}{l} HCOH \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + HN(C_5H_{10}) = \begin{array}{l} H \cdot C \cdot N(C_5H_{10}) \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + H_2O$$

Die Substanz zeigte in Benzol bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ein Molekulargewicht von 226.

0,1140 g Substanz in 17,16 g Benzol gaben:
Eine Depression = 0,150°
M = 226
Berechnet für $C_{15}H_{19}O_2N$ = 245.

Mit fuchsinschwefliger Säure färbte sich die alkoholische Lösung der Substanz ziemlich rasch violett. Alkoholische Bromlösung wurde sofort entfärbt. Mit Eisenchlorid tritt nach etwa 10 Minuten eine rötlichbraune Färbung ein, wurde dagegen mit wenig Eisenchlorid in äthylalkoholischer Lösung kurz gekocht, so fiel Eisenhydroxyd aus und nach Zusatz von weiteren Mengen des Eisenchlorids trat eine violette Reaktion des freien Esters auf. Mit einer wässerigen Lösung von Kupferacetat bildete die Substanz in Aethylalkohol gelöst, nach einiger Zeit (etwa $^1/_2$ Std.), eine grüne Kupferverbindung in Kristallnädelchen, die nicht stickstoffhaltig sind, beim Ansäuern den freien α-Formylphenylessigsäuremethylester liefern und auch den Schmelzpunkt (gegen 192°) von der Kupferverbindung des Methylesters zeigen.

Wurde die Substanz mit Phenylhydrazin auf etwa 115° erwärmt, so trat Reaktion ein unter Abgabe von Piperidin. Das

Reaktionsprodukt wurde in verdünntem Alkohol aufgenommen und mit wenig Essigsäure versetzt. Der Niederschlag kristallisierte aus Methylalkohol in farblosen Nädelchen, die bei 194—196° schmolzen.

Analyse:

I. 0,0823 g Substanz gaben 0,2293 g CO_2 und 0,0422 g H_2O
II. 0,1062 „ „ „ 11,4 ccm N bei 729 mm und 21°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:		Gefunden:	
% C	76,3	76,0	—
% H	5,1	5,7	—
% N	11,8	—	11,9

Es ist also das 1-4-Diphenyl-5-pyrazolon entstanden.

Einwirkung von Harnstoff auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Für die Ausbeute an β-Uramido-α-phenylacrylsäuremethylester ist es vorteilhaft, einen Ueberschuß von Harnstoff zu verwenden, wie folgende Versuche zeigen.

1,5 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden mit 0,5 g Harnstoff auf 100—115° erwärmt. Nach einer lebhaften Abspaltung von Wasser erstarrte das Gemisch zu einer weißen Masse. Es wurde noch eine Stunde auf der Reaktionstemperatur gehalten. Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser und in Aether, in Alkohol schwer löslich. Mit kaltem Methylalkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert hatte die Substanz den Schmelzpunkt von 229—231°. Die Ausbeute betrug 0,8 g. Der Waschalkohol zeigte noch Eisenchloridreaktion.

Wurden 1,5 g Methylester mit 1,0 g (2 Mol.) Harnstoff ebenso behandelt, so stieg die Ausbeute auf 1,2 g an β-Uramido-α-phenylacrylsäuremethylester, und der Waschalkohol ergab keine Eisenchloridreaktion mehr.

Analyse:

I. 0,1052 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 11,5° und 738 mm
II. 0,1030 „ „ „ 0,2262 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:	
% C	60,0	—	59,9
% H	5,4	—	5,5
% N	12,7	12,9	—

Beim Erwärmen auf etwa 280° zersetzte sich die Substanz und erstarrte beim Abkühlen zu einer gelbbraunen Masse, deren Schmelzpunkt über 295° liegt. Die Ausbeute war gering.

Die Einwirkung von Harnstoff auf den Formylphenylessigsäureäthylester verlief nicht so glatt und gab kein reines Produkt.

Einwirkung von fuchsinschwefliger Säure auf den Formylphenylessigsäuremethylester.

Unter Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure wurde Pararosanilinhydrat in Wasser gelöst und filtriert. In diese etwa 0,35%ige Lösung wurde ein Strom von Schwefligsäuregas so lange eingeleitet, bis sie zu einer hellgelbbraunen Lösung entfärbt war.

Zu der Lösung von fuchsinschwefliger Säure wurde auf 1,7 g Pararosanilin 2,7 g Formylphenylessigsäuremethylester (2 Mol.) in methylalkoholischer Lösung gegeben. Das Gemisch färbte sich violett und nach kurzer Zeit fiel ein flockiger, blauvioletter Niederschlag aus, der alsdann auf einem gehärteten Filter abgesaugt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 3,1 g. Zu dem rötlich gefärbten Filtrat wurde noch ein Molekul (1,3 g) Methylester gegeben und nach vierstündigem Stehen noch 1,2 g von der blauvioletten Substanz erhalten. Die trockne, amorphe, gepulverte Substanz nahm allmählich einen kupfrig metallischeu Glanz an. Wurden die Ausgangsmaterialien nach dem Verhältnis von 3 Molekulen Ester auf 1 Molekul Pararosanilin zusammengegeben, so wurde die Substanz in beinahe quantitativer Ausbeute unter fast vollständiger Entfärbung der Lösung erhalten. Schweflige Säure wurde bei der Reaktion frei.

In der Farbe der gepulverten Substanzen wie auch in der Färbung ihrer Lösungen waren unter den verschiedenen Produkten kleine Abweichungen. Nach vorausgehender Verwitterung schmolzen die Substanzen unter Zersetzung entweder zwischen 180—185° oder bei 215—220°. Bei höherem Erhitzen schäumten sie auf und wurden braun. Sonst stimmten sie in ihren Eigenschaften und in den Analysen miteinander überein. Fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Eisessig. Aus kalter Schwefelsäurelösung wurden sie durch Alkali unverändert gefällt, wurde aber die Säure gekocht, so färbte sie sich gelb und wurde durch Zugabe von Alkali ganz entfärbt.

Analyse:

I. (Substanz vom Smp. 180—185°)

0,1294 g Substanz gaben 0,3004 g CO_2 und 0,0668 g H_2O, und
0,1914 „ „ „ 9,2 ccm N bei 736 mm und 15°.

II. (Smp. 185—195 °)
0,1612 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 742 mm und 12,5 °.

III. (Smp. 215—220 °)
0,1436 g Substanz gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0740 g H_2O
0,1326 „ „ „ 6,6 ccm N bei 731 mm und 15 ° und
0,1512 „ „ „ 8,2 „ „ „ 730 „ „ 15 °.

IV. (Smp. 215—220 °, in O-strom)
0,1202 g Substanz gaben 0,2840 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

	Schmp. 185—190 °	185—195 °	215—220 °	in O-strom
% C	63,3	—	64,5	64,4
% H	5,8	—	5,8	5,6
% N	5,4	6,0	5,5	5,5
% O	26,5	—	24,3	24,5

Schwefelbestimmung: 0,25 g Substanz gaben eine unwägbare Trübung von $BaSO_4$.

Chlor wurde zu 0,1 % gefunden.

Berechnet für 1 Mol. Pararosanilinhydrat + 3 Mol. Ester — 3 Mol. H_2O = $C_{49}H_{43}O_7N_3$: ohne Verlust von H_2O

		$C_{49}H_{49}O_{10}N_3$:
% C	74,9	70,1
% H	5,5	5,9
% N	5,4	5,0
% O	14,2	19,0.

Die Analysen zeigen einen viel niedrigeren Wert für Kohlenstoff als berechnet ist, und es konnte keine Formel aufgestellt werden, die sich in Zusammenhang mit der Entstehung der Substanz bringen ließe. Trotz des nahezu negativen Ergebnisses bei der Prüfung auf Chlor oder Schwefelsäure muß diese Verbindung eine farbige Form, dem „Farbsalz“ entsprechend sein, denn sie löst sich in Alkohol mit intensiv blauer Farbe, im Gegensatz zu dem wenig löslichen Kondensationsprodukt von freiem Pararosanilin mit Formylphenylessigsäuremethylester, das nachstehend beschrieben wird und das als ein „Carbinolhydrat“ bzw. Leukohydrat aufzufassen ist.

Längere Erwärmung im Trockenschrank auf 110° bis 140° änderte die Farbe der Substanz zu mattbraun, bzw. rotbraun. Doch gab die Analyse etwas andere, aber ebenfalls nicht deutbare Werte.

0,1202 g Substanz gaben 0,3100 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
Gefunden: 70,3 % C 6,4 % H.
In ihren Löslichkeiten hatten sie sich nicht geändert.

Kondensation von Formylphenylessigsäuremethylester mit Pararosanilin.

0,75 g Formylphenylessigsäuremethylester (3 Mol.) wurden mit 0,44 g (1 Mol.) Pararosanilin in einem Rohr im Schwefelsäurebad für eine halbe Stunde von 100° bis auf 170° erwärmt. Nach einer lebhaften Abspaltung von Wasser die bei etwa 110° anfing, wurde das Reaktionsgemisch bei 150° fest. Die braune Substanz löste sich in heißem Eisessig mit tiefblauer Farbe und wurde durch Zugabe von Wasser in blauvioletten Flocken gefällt. Nach der Trennung von der fast farblosen Mutterlauge wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Die Substanz war unlöslich in kaltem Alkali, Alkohol, Aether, Benzol und Wasser, löslich in Säuren, in konzentrierter Schwefelsäure wird die Lösung unter Erwärmung gelb, dann mit Alkali versetzt, farblos. Aus kalter Säurelösung wurde sie aber durch Alkali wieder gefällt. Bei 160° schrumpft die Substanz, sintert und schmilzt zwischen 190—200°, bei 230° tritt Schäumen ein und bei noch höherer Temperatur wird sie gelb. Die Ausbeute betrug 1 g. Trotz der starken Farbe muß die Verbindung eine „Leukobase" sein. Unter dem Mikroskop sieht man farblose Kristallfragmente neben solchen, die etwas gefärbt erscheinen.

Analyse:

0,1008 g Substanz gaben 0,2746 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.

Berechnet für $C_{49}H_{43}O_7N_3$:		Gefunden:
% C	74,9	74,3
% H	5,5	5,8.

Unter der Annahme, daß der Körper nicht vollständig von Wasser und Essigsäure befreit war, wurde er für 3 Stunden im Trockenschrank auf 105—110° erwärmt. Erst wurde die Substanz fast farblos, oder grau, dann bildete sie harte, amorphe, glänzende Körnchen, die sich zu einem tiefblauen Pulver zerreiben ließen. Der Schmelzpunkt war jetzt schärfer und lag bei 170 bis 177°. Aufschäumen tritt jetzt schon bei 195° ein.

Analyse:

I. 0,1000 g Substanz gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0504 g H_2O
II. 0,2135 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 722 mm und 14°.

Berechnet für $C_{49}H_{43}O_7N_3$:		Gefunden:
% C	74,9	74,7 —
% H	5,5	5,6 —
% N	5,4	— 5,5

$$C_{19}H_{19}ON_3 + 3C_{10}H_{10}O_3 = C_{49}H_{43}O_7N_3 + 3H_2O.$$

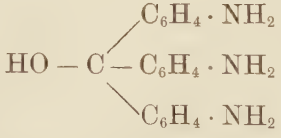
Auch das Pararosanilin wurde analysiert, um seine Reinheit zu kontrollieren.

I. 0,1108 g Substanz gaben 0.3028 g CO_2 und 0,0658 g H_2O
II. 0,1760 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 736 mm und 23,5°.

Berechnet für C_{19} $H_{19}O_3N$:		Gefunden:
% C	74,7	74,5 —
% H	6,3	6,6 —
% N	13,8	— 13,5.

Beobachtungen an dem Pararosanilin.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat enthielt eine Spur Chlor. Es war ein grobes Pulver. Unter dem Mikroskop zeigten sich spindelförmige Blättchen, die mit mehr oder weniger intensiv roter Farbe durchsichtig waren. Beim Waschen mit Alkohol wird die Mehrzahl dieser Kriställchen farblos, einige bleiben rot oder waren rot gefleckt. Die farblose Substanz ist jedenfalls die Carbinolbase.



Aus 0,1 g des zerriebenen Präparates konnte keine ganz farblose Substanz erhalten werden. Die durch Waschen mit Alkohol etwas blasser gewordene Substanz nimmt bald wieder eine lebhaftere Färbung an. Der Alkohol färbte sich stark rot. Auch ist in ihm die farblose Carbinolbase neben der farbigen Substanz anzunehmen, denn, wenn man die rote alkoholische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, wird die Farbe sehr viel intensiver violettrot. Es bildet sich also in der alkoholischen Lösung das Farbsalz. Auf Zusatz von Natriumacetat bleibt die Lösung klar, wird aber ein klein wenig heller. Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak bewirkt, daß die Farbe im Laufe einer Viertelstunde fast ganz verblaßt. Sie kommt aber im Laufe eines Tages wieder und läßt durch erneuten Zusatz eines Tropfens Ammoniak wieder ebenso aufhellen wie vorher. Man kann diesen Versuch mehrfach hintereinander wiederholen.

Beobachtungen am Kondensationsprodukt mit Formylphenylessigsäuremethylester.

Das aus Eisessig mit Wasser gefällte und analysierte Präparat war ein matt dunkelblaues Pulver. Unter dem Mikroskop sieht man unregelmäßig geformte, fast farblose bis tiefblaue Blättchen.

Die Substanz ist schwerer löslich in Alkohol als das Pararosanilin. Die alkoholische Lösung ist rot-violett, doch nicht sehr stark, gefärbt. Auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wird sie intensiv und rein blau. Beim Verdünnen mit Wasser oder bei Zusatz von Natriumacetatlösung fällt, im Gegensatz zum Verhalten der Pararosanilinlösung die bei Zugabe von Natriumacetat klar bleibt, ein flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht farblos oder schwach gelblich, im auffallenden Licht dagegen deutlich hellblau ist. Zugabe einer kleinen Menge Ammoniak zur alkoholischen Lösung bringt die Farbe fast sofort zum Verschwinden.

Die Substanz verhält sich also ähnlich wie das Pararosanilin, nur ist sie beträchlich schwächer basisch, das blaue salzsaure Salz wird schon durch Wasser oder Natriumacetat zerlegt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief blauer Farbe, während das Pararosanilin gelb wird.

Kondensation von Resorcin mit dem Formylphenylessigsäuremethylester.

1,8 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden mit 1,15 g Resorcin in wenig absolutem Methylalkohol gelöst und diese Lösung unter Umrühren langsam in 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte eingetropft. Die bräunlich rote, klare schwefelsäurige Lösung wurde nach 9stündigem Stehen tropfenweise auf Eisstückchen gegossen. Der unfiltrierbare, amorphe, graue Niederschlag wurde in Aether gelöst. Nach dem Abdunsten des Aethers blieben etwa 0,15 g einer gelblich festen Substanz zurück. Sie wurde aus Methylalkohol in weißen Kristallen erhalten, die 215 — 217° schmolzen und keine Eisenchloridreaktion zeigten. In alkoholischer Lösung zeigten sie die für Umbelliferonderivate bekannte blaue Fluorescenz, die in konzentrierter Lösung grün wurde. In Wasser war die Substanz fast unlöslich, in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Von Alkali wird das Produkt

mit orangegelber Farbe aufgenommen. Diese Eigenschaften deuten auf ein α-Phenylumbelliferon. Wegen der geringen Ausbeute konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Um festzustellen, ob der Methylakohol der zur Lösung des Esters und des Resorcins benutzt wurde, einen nachteiligen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübte, wurde der Versuch mit der zähflüssigen Schmelze von Ester und Resorcin ausgeführt. Die Resultate waren die gleichen.

In der Hoffnung die Ausbeute zu vergrößern, wurde auch die zweite der in der Literatur angegebenen Methoden angewendet.

9,0 g Natriumverbindung des Formylphenylessigsäuremethylesters wurden mit 5,0 g Resorcin in 40 ccm reinem Methylalkohol gelöst. Bald trat eine grünlich braune Färbung ein. Nach dreitägigem Stehen wurde mit Wasser versetzt, schwach angesäuert und das ausgeschiedene rote Oel mit Aether abgehoben. Der Aether hinterließ 8 g rotbraunes Oel, das unter vermindertem Druck destilliert, sich ziemlich vollständig in zwei farblose Fraktionen schied. Die erste (3,6 g) war, neben einer Spur unveränderten Esters, Phenylessigsäuremethylester wie durch den Siedepunkt und Verseifung zur Phenylessigsäure nachgewiesen wurde. Die höhere siedende Fraktion erstarrte beim Abkühlen und erwies sich als Resorcin von dem etwa 2 g hier zurückgewonnen wurden. Als Destillationsrückstand blieb ein zähes rotbraunes Harz. Beim höheren Erhitzen zersetzte es sich und konnte durch weitere Behandlung nicht gereinigt werden.

Kondensation des Formylphenylessigsäuremethylesters mit Chinaldin.

1,8 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden mit 1,45 g (1 Mol.) Chinaldin auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Trübung trat gleich ein, die aber bald darauf wieder verschwand, während Wasser verdampfte. Das flüssige Gemisch wurde dunkler, blieb aber klar. Da nach zweistündigem Erwärmen sich kein Wasser mehr abspaltete, wurde das Harz in Aether aufgenommen. Die getrocknete Aetherlösung hinterließ wieder ein zähes braunes Harz, das keine Eisenchloridreaktion gab.

Wurden äquivalente Mengen Ester und Chinaldin auf 160° für längere Zeit erwärmt, so trat wieder Wasserabspaltung ein und als Endprodukt wurde wieder das braune Harz erhalten.

Von der weiteren Untersuchung dieser Substanz mußte wegen ihrer Eigenschaften Abstand genommen werden.

Kondensation von Formylphenylessigsäuremethylester mit α-Methylindol.

1,8 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden mit 1,35 g (1 Mol.) Methylketol gemischt und $1^1/_2$ Stunden auf 80° bis 100° erhitzt. Deutlich war die Abspaltung von Wasser zu beobachten, das sich am kühlen Teile des Gefäßes kondensierte. Nach etwa 1 Stunde wurde das Reaktionsgemisch zu einem steifen Brei und erschien als ein rotbraunes Harz in dem gelbliche Körnchen eingebettet waren. Das Harz wurde mittels Aether herausgelöst, worin die Körnchen fast unlöslich waren. Der Rückstand kristallisierte aus heißem Methylalkohol, worin er schwer löslich ist, in farblosen mikroskopischen Blättchen, die bei 240—243° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,6 g = 74% der Theorie.

Nach der Analyse sind, unter Abgabe von Wasser, 2 Molekule Methylketol mit einem Molekul Formylphenylessigsäuremethylester zusammengetreten zu β-β-Di-(α-methylindol)-α-phenylpropionsäuremethylester.

Analyse:

I. 0,1366 g Substanz gaben 0,3968 g CO_2 und 0,0776 g H_2O
II. 0,2200 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 12,5° und 724 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_2N_2$:		Gefunden:
% C	79,6	79,3 —
% H	6,2	6,4 —
% N	6,6	— 6,6

Kondensation des Formylphenylessigsäureäthylesters mit α-Methylindol.

1,5 g Formylphenylessigsäureäthylester wurden mit 2 g (2 Mol.) Methylketol eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die rötlichbraune, klare Flüssigkeit wurde unter Abspaltung von Wasser bald zu einem dicken körnigen Brei, durch Aether wurde das rote Harz gelöst und ein unlöslicher brauner körniger Rückstand hinterlassen. Der Rückstand wurde mit Alkohol gekocht, in dem sich fast alles löste. Die winzigen farblosen kristallinischen Blättchen wurden dann mehrmals aus Aceton, welches auch nach

E. Fischer[1]) für die Methylketolderivate das geeignete Lösungsmittel ist, umkristallisiert. 1,9 g β-β-Di-(α-methylindol)-α-phenylpropionsäureäthylester, entsprechend 90 % der theoretischen Ausbeute, wurde erhalten.

Die Substanz wurde bei 220° gelb und schmolz zu einer roten Flüssigkeit bei 234—236°. Mit Eisenchlorid in Eisessig gibt es (wie auch der Methylester) eine rote Farbe, die beim Kochen bräunlicher wird.

Analyse:

0,1574 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 13° und 733 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{28}O_2N_2$:	Gefunden:
% N 6,4	6,5

Kondensation von Formylphenylessigsäuremethylester mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

1,0 g α-Formylphenylessigsäuremethylester wurde mit 1 g (etwas mehr als 1 Mol.) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester löste das Pyrazolon klar auf. Die Lösung wurde bald braun, während kleine Bläschen emporstiegen. Am kühlen Ende des Rohres konnten Wassertropfen beobachtet werden. Nach zweistündigem Erwärmen war die zähe rötlichbraune Flüssigkeit teilweise in einen gelblichen festen Körper verwandelt. Der Kristallbrei wurde mit Aether angerieben, in dem etwas Harz sich löste, während der feste Teil zurückblieb, der aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert in farblosen mikroskopischen Kristallkörnchen erhalten wurde. Die Substanz wurde bei 190° gelb und schmolz bei 199—200° unter Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem orangegelben Körper erstarrte. Die Substanz ist schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol und in Petroläther, etwas löslicher in heißem Alkohol und fast unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid gab sie eine rote Färbung. Die Ausbeute betrug 1,2 g = 40 % der Theorie auf den Ester berechnet.

Von 1 g Methylester mit 2 g Phenylmethylpyrazolon auf 105° bis 115° für 1½ Stunde erwärmt, wurden 2,3 g = 80 % der Theorie erhalten. Bei weiteren Versuchen unter den gleichen Bedingungen schwankte die Ausbeute zwischen 80 und 90 % der theoretischen Werte an β-β-Di-phenylmethylpyrazolon-α-phenylpropionsäuremethylester.

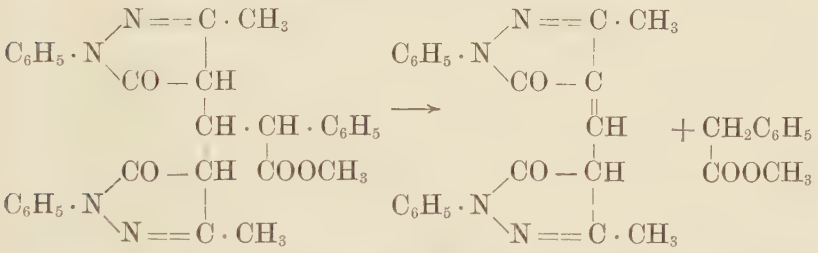
1) Ann. 242, 373 (1887).

Analyse:

I. 0,1586 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 15,5° und 710 mm
II. 0,1918 „ „ „ 20,0 „ „ „ 19° „ 714 „
III. 0,1586 „ „ „ 0,4126 g CO_2 und 0,0784 g H_2O
IV. 0,1530 „ „ „ 0.3958 „ „ „ 0,0790 „ „

	Berechnet für $C_{30}H_{28}O_4N_4$	Gefunden: I	II	III	IV
% C	70,8	—	—	70,9	70,6
% H	5,5	—	—	5,5	5,6
% N	11,0	11,1	11,2	—	—

0,7 g dieser Substanz wurden im Oelbad bei 200° zum Schmelzen gebracht. Die gelbe halb erstarrte Masse wurde mit Aether gewaschen, in dem sie unlöslich ist, und aus siedendem, mit Wasser verdünntem Methylalkohol in feinen orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180° erhalten. Sie waren unlöslich in Schwefelsäure, löslich in verdünnter Sodalösung. Die Ausbeute an reinem umkristallisierten Körper betrug 0,4 g. Während des Schmelzens trat der Geruch von Phenylessigsäuremethylester stark auf. Aus der Schmelze konnte dieser Ester beim Erhitzen im Vakuum abdestilliert werden. Er zeigte bei gewöhnlichem Drucke den Siedepunkt 216—218° und gab bei der Verseifung die Phenylessigsäure (Kristallblättchen aus Wasser vom Schmelzpunkt 74—76°).



Die orangegelben Nädelchen erwiesen sich als identisch mit den bekannten 4,4′-Methenyl-bis-phenylmethylpyrazolon.

Kondensation von Formylphenylessigsäureäthylester mit Phenylmethylpyrazolon.

1,9 g Formylphenylessigsäureäthylester wurden mit 3,5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon allmählich von 100° bis auf 160° erwärmt. Bläschen stiegen auf und Wasser wurde im Kühler kondensiert. Die klare Flüssigkeit wurde rötlichbraun und nach

einer Stunde erstarrte sie zu einem Brei. Mit Aether wurde das Harz herausgelöst und der orangegelbe unlösliche Rückstand aus Alkohol umkristallisiert, wobei sich die orangegelben Nadeln des bei 180° schmelzenden 4,4'-Methenyl-bis-phenylmethylpyrazolon abschieden. Erhalten wurde 1,8 g.

Wurden dagegen 1,9 g Aethylester mit 3,5 g Phenylmethylpyrazolon nur auf dem Wasserbad erwärmt, so ergab der nach zweistündigem Erwärmen gebildete Kristallbrei neben einer in Aether unlöslichen harzigen Verunreinigung 4,8 g β-β-Di-phenylmethylpyrazolon-α-phenylpropionsäureäthylester. Aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen mikroskopischen Kristallblättchen kristallisierend, schmolz die Substanz bei 206° nach vorausgehender Gelbfärbung, unter Zersetzung. Aus der Schmelze wurde wieder Methenyl-bis-phenylmethylpyrazolon (Smp. 180°), das aus dem Methylester und Phenylmethylpyrazolon auch beim Schmelzen ihres Kondensationsprodukts auftrat, und Phenylessigester erhalten.

Analyse des β-β-Di-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-α-phenylpropionsäureäthylester:

I. 0,1454 g Substanz gaben 0,3792 g CO_2 und 0,0744 g H_2O
II. 0,1352 „ „ „ 13,1 ccm N bei 15° und 724 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{30}O_4N_4$		Gefunden:	
% C	71,2	71,1	—
% H	5,8	5,7	—
% N	10,7	—	10,8

Weitere Kondensationsversuche mit Formylphenylessigsäuremethylester.

Mit β-Naphtol: 1 g Formylphenylessigsäuremethylester wurde mit 2 g (mehr als 1 Mol.) β-Naphtol allmählich erwärmt. Bei etwa 150° wurde die Lösung braun. Es wurde bis auf 170° erwärmt, dann abgekühlt, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte, der aus unverändertem Methylester und β-Naphtol bestand.

Mit Kampfer: Wurden 0,75 g Kampfer mit 0,9 g Methylester bis auf 180° erwärmt, traten weder Reaktion noch merkliche Aenderung ein und der Ester und Kampfer wurde fast vollständig wieder gewonnen.

Mit Fluoren: 1 g Methylester wurde mit 1 g Fluoren (etwas mehr als 1 Mol.) bis auf 200° erwärmt. Es trat keine Reaktion ein und unveränderter Ester und Fluoren wurde wieder

gewonnen. Die Natriumverbindung des Esters wurde mit der berechneten Menge Fluoren bei Gegenwart einiger Tropfen Methylalkohols bis auf 200° erwärmt. Eine Reaktion trat nicht ein. Jetzt wurde das Gemisch längere Zeit mit Methylalkohol gekocht. Aus der abgekühlten Lösung fiel das Fluoren unverändert wieder aus.

Versuche, Aldehyde mit Formylphenylessigsäuremethylester zu kondensieren.

1. Formylphenylessigsäuremethylester mit Benzaldehyd.

Pyridin wurde tropfenweise zu einer Lösung des Esters in Benzaldehyd (berechnete Menge) gegeben. Auch beim Erwärmen trat keine Reaktion ein.

Wurde zu einer Lösung des Esters in Benzaldehyd Piperidin eingetropft, so trat Erwärmung ein und nach längerer Zeit setzten sich farblose Kristalle ab, die sich als eine Ester-Piperidinverbindung erwiesen. Der Benzaldehyd blieb unverändert.

2. In 1,1 g Benzaldehyd und 3,6 g Methylester (2 Mol.) gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Dieses geschah unter starker Abkühlung. Nach 5 tägigem Stehen wurde die Lösung in Aether aufgenommen und mit Natronlauge mehrmals gewaschen. Aus der ätherischen Schicht wurde der Benzaldehyd, aus der alkalischen Lösung der Ester fast quantitativ wieder gewonnen.

3. 2,0 g Formylphenylessigsäuremethylester wurden in Eisessig gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach längerem Stehen wurde der unveränderte Ester wieder gewonnen. Eine Kondensation zweier Molekule des Esters war nicht eingetreten.